

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-276548

(43)Date of publication of application : 01.12.1987

(51)Int.Cl.

G03C 7/32

(21)Application number : 61-119902

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

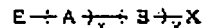
(22)Date of filing : 24.05.1986

(72)Inventor : YAMANOUCHI JUNICHI
ONO SHIGETOSHI
HIRANO TSUMORU
WATANABE TOSHIYUKI
SAKAI NOBUO
OBAYASHI KEIJI

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled material having improved sensitivity by incorporating a lipophilic polymer coupler which is obtd. by polymerizing in the presence of a chain transfer agent having ≥ 8 carbon atoms to the titled material.



CONSTITUTION: The usable lipophilic polymer coupler which is synthesized by a polymerization reaction in the presence of the chain transfer agent having ≥ 8 carbon atoms is a mixture of the polymers having various kinds of chemical structures and contains mainly the polymer shown by formula I. Wherein E is a monovalent group having ≥ 8 carbon atoms, A is a repeating unit derived from an ethylenic unsubstd. monomer having a coupler residue capable of forming a dyestuff by coupling with an oxidant of an aromatic primary amine developing agent, B is a repeating unit derived from a copolymerizable ethylenic unsatd. monomer, X is a monovalent group, (x) and (y) are each content of each repeating units of the polymer couplers. The weight ratio (x:y) of (x) and (y) is (10:90)W(100:0).

BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-276548

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月1日

G 03 C 7/32

7915-2H

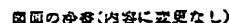
審査請求 未請求 発明の数 1 (全41頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑯ 特 願 昭61-119902

⑰ 出 願 昭61(1986)5月24日

⑱ 発 明 者	山 之 内	淳 一	南足柄市中沼210番地	富士写真フイルム株式会社内
⑱ 発 明 者	小 野	茂 敏	南足柄市中沼210番地	富士写真フイルム株式会社内
⑱ 発 明 者	平 野	積	南足柄市中沼210番地	富士写真フイルム株式会社内
⑱ 発 明 者	渡 辺	敏 幸	南足柄市中沼210番地	富士写真フイルム株式会社内
⑱ 発 明 者	酒 井	伸 夫	南足柄市中沼210番地	富士写真フイルム株式会社内
⑱ 発 明 者	御 林	慶 司	南足柄市中沼210番地	富士写真フイルム株式会社内
⑲ 出 願 人	富士写真フイルム株式		南足柄市中沼210番地	
	会社			
⑳ 代 理 人	弁理士 飯田	敏三		


 特許庁の命令(内容に変更なし)


 明 細 書

1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

親油性重合体カブラーを含有し、該親油性重合体カブラーが、炭素数8以上の連鎖移動剤を用いた重合によって得られたものであることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、芳香族第一級アミン現像薬の酸化体とカップリングしうる新規な色像形成カブラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

(従来技術)

ハロゲン化銀カラー写真材料を露光後発色現像することにより酸化された芳香族第一級アミン現像薬とカブラーとが反応してインドフェノール、イ

ンドアニリン、インダミン、アソメチン、フェノキサジン、フェナジン及びそれに類する色素ができ、色画像が形成されることは知られている。この方式においては通常色再現には減色法が使われ、青、緑、および赤に選択的に感光するハロゲン化銀乳剤とそれぞれ余色関係にあるイエロー、マゼンタ、およびシアンの色画像形成剤とが使用される。

ところで、多層カラー感光材料では、混色を少なくし、色再現をよくするためにそれぞれのカブラーを分離した層に固定することが必要である。このカブラーの耐拡散化の方法としては多くの方法が知られている。

その一つの方法は低分子カブラーの分子中に拡散を防ぐため長鎖の脂肪族基を導入するものである。この方法によって作られたカブラーはゼラチン水溶液と混和しないためアルカリに可溶化させて、ゼラチン液に添加するか、あるいは高沸点の有機溶剤にとかしてゼラチン水溶液中に乳化分散することが必要である。

このようなカラーカブラーは、乳剤中で結晶の析出を引き起こしたりあるいは高沸点の有機溶剤を用いた場合には乳剤層を軟化させるので多量のゼラチンを必要とし、その結果乳剤層を薄くしたいという要望に対して逆の結果をもたらす。

カブラーを分離した各層に導入するもう一つの方法は、単量体カブラーの重合で得られるポリマーカブラーラテックスを利用する方法である。

これらのポリマーカブラーをラテックスの形で親水性コロイド組成物に加える方法は、他の方法に比べて多くの利点がある。

まず、疎水性素材がラテックス化されているため形成された膜の強度を劣化させることがなく、また、ラテックスには高濃度のカブラー単位を含むことが出来るので容易に高濃度のカブラーを乳剤に含有させることができ、しかも粘度の増大が少ないため膜が薄くできシャープネスが改良できる点である。

さらに、非移行性であるため曇色がなく、乳剤

あるがカップリングの反応性が劣るため生成する色素の感度、階調および色素濃度が低い。

2. 重合体カブラー中のカブラー単位の含有率（カブラー残基を有する繰返し単位の含有率）が高くなると、（カブラー単位の）単位重量あたりの発色性が著しく低下する。

3. 一方、より低分子量化した重合体カブラーは、色素濃度は高くなるが、非移行性の点で不十分であるため、曇色、感度低下がおこる。

もし、高カブラー単位含有率の重合体で、高発色性が維持できれば、より高濃度でしかも少量のカブラーを乳剤に含有させるだけで済むため感材膜の薄層化が可能となり、画像の鮮鋭度（シャープネス）を著しく向上させることが可能となるため、高カブラー単位含有率の重合体において発色性を向上させることは重要な課題の1つである。

また、重合体カブラーにおいては、非移行性とカップリングの反応性を両立させることがもう1

膜の中でカブラーが析出することも少ないことである。

このように重合体カブラーをラテックスの形でゼラチンハロゲン化銀乳剤に加えたものとしては、例えば米国特許第4,080,211号、米国特許第1,247,668号、米国特許第3,451,820号にはその製造方法と4当量マゼンタ重合体カブラーラテックスが、西独特許第2,725,591号及び米国特許第3,926,436号には競争カブラーとの共重合ラテックスが、米国特許第3,767,412号及びリサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure）21728（1982年）にはシアン重合体カブラーラテックスが記載されている。

しかしながら、重合体カブラーは前記のような優れた特徴を有しながら次のような改良すべき問題も有している。

1. 比較的高分子量（数平均分子量約10000以上）の重合体カブラーでは非移行性は十分で

つの重要な課題である。

（発明が解決しようとする問題点）

したがって、本発明の目的は第1に、感度の高いハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

本発明の目的の第2は、感度が高く、しかも発色性の著しく優れた新規なカブラーを提供することである。

本発明の目的の第3は、高カブラー単位含有率で、高い発色性を示す新規なカブラーを提供することである。

本発明の目的の第4は、カブラーの非移行性によって曇色のないハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

本発明の目的の第5は、新規なカブラーの分散物の存在のもとに、ハロゲン化銀乳剤を現像することによって、色画像を形成する方法を提供することである。

本発明の目的の第6は、新規なカブラーのラテックスを含有するハロゲン化銀カラー写真感光

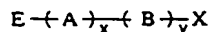
材料、その写真処理方法及び画像形成方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明の目的は、親油性重合体カプラーを含有し、かつ、該親油性重合体カプラーが、炭素数8以上の連鎖移動剤を用いる重合反応によって得られたものであることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料によって達成された。

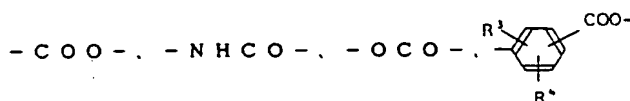
本発明で用いられる炭素数8以上の連鎖移動剤を用いた重合反応によって合成された親油性重合体カプラーは、種々の構造の重合体の混合物であるが、その大部分は、下記一般式[P]で表わすことができる。

一般式[P]

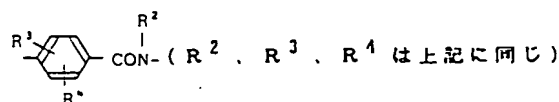


Eは炭素数8以上の一価の基を表わす。Aは芳香族第一級アミン現像薬の酸化体とカップリングして染料を形成することのできるカプラー残基を有するエチレン性不飽和モノマーから誘導される

(R²は水素原子、炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~6の置換アルキル基を表わす)。

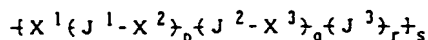


(R³、R⁴はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子または置換もしくは無置換の、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基もしくはアリールオキシ基を表わす)。



を表わし、L²はL¹とQを結ぶ連結基を表わし、mは0または1を表わしnは0または1を表わし、Qは酸化された芳香族第一級アミン現像薬とカップリングして染料を形成しうるカプラー残基を表わす。

L²で表わされる連結基は、具体的には



で表わされる。

J¹、J²、J³は同じでも異なってもよ

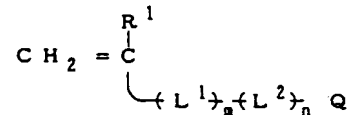
く、アルキレン基、置換アルキレン基、アリーレ

繰返し単位を表わす。Bは共重合可能なエチレン性不飽和モノマーから誘導される繰返し単位を表わす。Xは一価の基を表わす。x、yは重合体カプラー中の各繰返し単位の含有率であり、xとyとの重量比(x:y)は10:90~100:0である。

本発明の一般式[P]で表わされる化合物についてさらに詳細に説明する。

Aは前述の如く芳香族第一級アミン現像薬の酸化体とカップリングして、染料を形成することのできるカプラー残基を有する繰返し単位であり、下記一般式[I]で表わされる単量体から誘導される。

一般式[I]



式中、R¹は水素原子、炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~6の置換アルキル基を表わし、L¹は

式(1)で表わされる基を表わす。R²は水素原子、炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~6の置換アルキル基を表わす。L²は式(2)で表わされる基を表わす。Qは式(3)で表わされる基を表わす。

式(1)は、R⁵は水素原子、アルキル基(炭素数1~6)、置換アルキル基(炭素数1~6)、-SO₂-N(R⁵)-R⁶-(R⁵は上記と同義)、-N(R⁵)-R⁶-(R⁵は上記と同義、R⁶は炭素数1~約4のアルキレン基)、-N(R⁵)-R⁶-N(R⁷)-R⁸-(R⁵、R⁶は上記と同義、R⁷は水素原子、アルキル基(炭素数1~6)、置換アルキル基(炭素数1~6)を表わす。)

式(2)は、R⁵は水素原子、アルキル基(炭素数1~6)、置換アルキル基(炭素数1~6)を表わす。R⁷は水素原子、アルキル基(炭素数1~6)、置換アルキル基(炭素数1~6)を表わす。R⁸は水素原子、アルキル基(炭素数1~6)、置換アルキル基(炭素数1~6)を表わす。

ン基、置換アリーレン基、アラルキレン基、置換アラルキレン基を要す。

p, q, r および s は 0 または 1 を要す。

上記一般式 [I] において X^1 、 X^2 は互いに同じでも異なってもよく、炭素数 1~10 例の無置換もしくは置換のアルキレン基、アラルキレン基、またはフェニレン基を要し、アルキレン基は直鎖でも分岐でもよい。アルキレン基としては例えばメチレン、メチルメチレン、ジメチルメチレン、ジメチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、デシルメチレン、アラルキレン基としては例えばベンジリデン、フェニレン基としては例えば p-フェニレン、m-フェニレン、メチルフェニレンなどがある。

また X^1 、 X^2 で表わされるアルキレン基、アラルキレン基またはフェニレン基の置換基としてはアリール基（例えばフェニル基等）、ニトロ基、水酸基、シアノ基、スルホ基、アルコキシ基（例えばメトキシ基等）、アリールオキシ基（例

えばフェノキシ基等）、アシルオキシ基（例えばアセトキシ基等）、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ基等）、スルホンアミド基（例えばメタンスルホンアミド基等）、スルファモイル基（例えばメチルスルファモイル基等）、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子）、カルボキシ基、カルバモイル基（例えばメチルカルバモイル基等）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基等）、スルホニル基（例えばメチルスルホニル基等）などが挙げられる。この置換基が 2 つ以上あるときは同じでも異なってもよい。

上記に述べた置換基の例としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、 $-NHCO R^8$ で表わされる基（ R^8 はアルキル基、置換アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、アラルキル基、置換アラルキル基を要す）、 $-NH SO_2 R^8$ （ R^8 は上記と同義）、

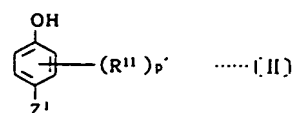
$-SOR^8$ （ R^8 は上記と同義）、 $-SO_2 R^8$ （ R^8 は上記と同義）、 $-COR^8$ （ R^8 は上記と同義）、 $-CON \begin{smallmatrix} R^9 \\ R^{10} \end{smallmatrix}$ で表わされる基（ R^9 、 R^{10} は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、アラルキル基、置換アラルキル基を要す）、 $-SO_2 N \begin{smallmatrix} R^9 \\ R^{10} \end{smallmatrix}$ （ R^9 、 R^{10} は上記と同義）、アミノ基（アルキル基で置換されていてもよい）、水酸基や加水分解して水酸基を形成する基が挙げられる。

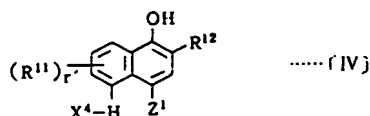
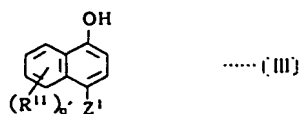
また、上記置換アルキル基、置換アルコキシ基、置換フェニル基、置換アラルキル基の置換基の例としては、水酸基、ニトロ基、炭素数 1~約 4 のアルコキシ基、 $-NH SO_2 R^8$ （ R^8 は上記と同義）、 $-NHCO R^8$ で表わされる基

（ R^8 は上記と同義）、 $-SO_2 \begin{smallmatrix} R^9 \\ R^{10} \end{smallmatrix}$ （ R^9 、 R^{10}

R^{10} は上記と同義）、 $-CON \begin{smallmatrix} R^9 \\ R^{10} \end{smallmatrix}$ で表わされる基（ R^9 、 R^{10} は上記と同義）、 $-SO_2 R^8$ （ R^8 は上記と同義）、 $-COR^8$ （ R^8 は上記と同義）、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基（アルキル基で置換されていてもよい）等が挙げられる。

次に一般式 [I] において Q で表わされるカラーカブラー残基のうち、シアン色形成カブラー残基としては、下記の一般式で表わされるフェノール型 [II]、あるいはナフトール型 [III]、[IV] の化合物（おのおの水酸基の水素原子以外の水素原子が離脱して、 $-(L^1)_a-(L^2)_n$ に連結する）が好ましい。





式中 R^{11} はフェノール環あるいはナフトール環に置換可能な基を表わし、例としてハロゲン原子、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、脂肪族基、芳香族基、複素環基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、ウレイド基、アシルオキシ基、アシル基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、脂肪族スルホニル基、芳香族オキシ

ービリジル基、2-フリル基、2-チエニル基等)、 R^{16} は炭素数1~30の脂肪族基(例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、ドデシル基、ヘキサデシル基等)、6~30の芳香族基(例えばフェニル基、トリル基、4-クロロフェニル基、ナフチル基等)、複素環基(例えば、4-ビリジル基、キノリル基、2-フリル基等)を表わす。 R^{14} と R^{15} は互いに結合して複素環(例えば、モルホリン環、ピペリジン環、ピロリジン環等)を形成していてもよい。 p' は0~3、 q' 、 r' はそれぞれ0~4の整数を表わす。

X^4 は酸素原子、イオウ原子または $R^{17}N$ を表わし、 R^{17} は水素原子または1価の基を表わす。 R^{17} が1価の基を表わす時、 R^{17} の例として炭素数1~30の脂肪族基(例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、メトキシエチル基、ベンジル基等)、炭素数6~30の芳香族基(例えば、フェニル基、トリル基等)、炭素数2~30の複素環基(例えば、2-ビリジル基、2-ビリミジル基等)、炭素数1~30のカルボンアミド基

基、芳香族チオ基、芳香族スルホニル基、スルファモイルアミノ基、ニトロ基、イミド基等を挙げることができる。 R^{11} の炭素数は0~30である。

R^{12} は $-CONR^{14}R^{15}$ 、 $-NHCOR^{14}$ 、 $-NHCOOR^{16}$ 、 $-NH SO_2 R^{16}$ 、 $-NHCONR^{14}R^{15}$ または $-NH SO_2 R^{14}R^{15}$ を表わし、 R^{14} 及び R^{15} は水素原子、炭素数1~30の脂肪族基(例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、メトキシエチル基、 n -デシル基、 n -ドデシル基、 n -ヘキサデシル基、トリフルオロメチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ドデシルオキシプロピル基、2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシプロピル基、2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシブチル基等)、炭素数6~30の芳香族基(例えば、フェニル基、トリル基、2-テトラデシルオキシフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル基等)、炭素数2~30の複素環基(例えば、2-ビリジル基、4

(例えば、ホルムアミド基、アセトアミド基、 N -メチルアセトアミド基、ベンズアミド基等)、炭素数1~30のスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、トルエンスルホンアミド基、4-クロロベンゼンスルホンアミド基等)、炭素数4~30のイミド基(例えばコハク酸イミド基等)、 $-OR^{18}$ 、 $-SR^{18}$ 、 $-COR^{18}$ 、 $-CONR^{18}R^{19}$ 、 $-COCOR^{18}$ 、 $-COCONR^{18}R^{19}$ 、 $-COOR^{20}$ 、 $-COCOOR^{20}$ 、 $-SO_2 R^{20}$ 、 $-SO_2 OR^{20}$ 、 $-SO_2 NR^{18}R^{19}$ 及び $-NR^{18}R^{19}$ を挙げることができる。ここで R^{18} 及び R^{19} は同じであっても異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1~30の脂肪族基(例えばメチル基、エチル基、ブチル基、ドデシル基、メトキシエチル基、トリフルオロメチル基、ヘプタフルオロプロピル基等)、炭素数6~30の芳香族基(例えばフェニル基、トリル基、4-クロロフェニル基、ペンタフルオロフェニル

基、4-シアノフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基等)または炭素数2~30の複素環基(例えば4-ビリジル基、3-ビリジル基、2-フリル基等)を要す。 R^{18} と R^{19} は互いに結合して複素環(例えばモルホリノ基、ピロリジノ基等)を形成していてもよい。

R^{20} の例として、水素原子を除く R^{18} 及び R^{19} において示した置換基を挙げることができる。

Z^1 は水素原子または芳香族第1級アミン現像変酸化体とのカップリング反応により離脱し得る基を要す。離脱し得る基の例としてハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、炭素数1~30の脂肪族オキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、カルボキシメチルオキシ基、3-カルボキシプロピルオキシ基、2-メトキシエトキシカルバモイルメチルオキシ基、2-メタンスルホンエトキシ基、2-カルボキシメチルチオエトキシ基、トリアゾリルメチルオキシ基等)、炭素数6~30の芳香族オキシ基(例え

(例えば、フェニルアゾ基、4-クロロフェニルアゾ基、4-メトキシフェニルアゾ基、4-ビバロイルアミノフェニルアゾ基等)、炭素数1~30の脂肪族オキシカルボニルオキシ基(例えば、エトキシカルボニルオキシ基、ドデシルオキシカルボニルオキシ基等)、炭素数6~30の芳香族オキシカルボニルオキシ基(例えば、フェノキシカルボニルオキシ基等)、炭素数1~30のカルバモイルオキシ基(例えば、メチルカルバモイルオキシ基、ドデシルカルバモイルオキシ基、フェニルカルバモイルオキシ基等)、炭素数1~30でかつ置換原子でカブラーの活性位に連続する複素環基(例えば、コハク酸イミド基、フタルイミド基、ヒダントイニル基、ピラゾリル基、2-ベンゾトリアゾリル基等)等を挙げることができる。

次に、以下に本発明において好ましく用いられる置換基の例を列挙する。

R^{11} として好ましいものはハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、脂肪族

基、フェノキシ基、4-ヒドロキシフェノキシ基、2-アセトアミドフェノキシ基、2,4-ジベンゼンスルホンアミドフェノキシ基、4-フェニルアゾフェノキシ基等)、炭素数2~30の複素環オキシ基(例えば、4-ビリジルオキシ基、1-フェニル-5-テトラゾリルオキシ基等)、炭素数1~30の脂肪族チオ基(例えば、ドデシルチオ基等)、炭素数6~30の芳香族チオ基(例えば、4-ドデシルフェニルチオ基等)、炭素数2~30の複素環チオ基(例えば4-ビリジルチオ基、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ基等)、炭素数2~30のアシルオキシ基(例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、ラウロイルオキシ基等)、炭素数1~30のカルボンアミド基(例えば、ジクロロアセチルアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ヘプタフルオロブタンアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基等)、炭素数1~30のスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、トルエンスルホンアミド基等)、炭素数6~30の芳香族アゾ基

基(例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基等)、カルボンアミド基(例えばアセトアミド基、ベンズアミド基等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、トルエンスルホンアミド基等)等である。

R^{12} として好ましいものは $-CONR^{14}R^{15}$ であり、例としてカルバモイル基、エチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ドデシルカルバモイル基、ヘキサデシルカルバモイル基、デシルオキシプロピル基、ドデシルオキシプロピル基、2,4-ジ-tert-アミルフェノキシプロピル基、2,4-ジ-tert-アミルフェノキシブチル基等がある。

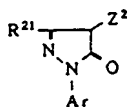
X^1 として好ましいものは、 $R^{17}N^<$ であり、さらに R^{17} として好ましいものは $-COR^{18}$ (例えば、フォルミル基、アセチル基、トリフルオロアセチル基、クロロアセチル基、ベンゾイル基、ペンタフルオロベンゾイル基、p-クロロベンゾイル基等)、 $-COOR^{20}$ (例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカ

ルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、メトキシエトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等)、 $-\text{SO}_2\text{R}^{20}$ (例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、ブタンスルホニル基、ヘキサデカンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基、*p*-クロロベンゼンスルホニル基等)、 $-\text{CONR}^{18}\text{R}^{19}$ (N, N-ジメチルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、N, N-ジブチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基、4-シアノフェニルカルバモイル基、3, 4-ジクロロフェニルカルバモイル基、4-メタンスルホニルフェニルカルバモイル基等)、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{18}\text{R}^{19}$ (例えば、N, N-ジメチルスルファモイル基、N, N-ジエチルスルファモイル基、N, N-ジプロピルスルファモイル基等)で示される基である。R¹⁷のうちさらに特に好ましいものは、 $-\text{COR}^{18}$ 、 $-\text{COOR}^{20}$ 及び $-\text{SO}_2\text{R}^{20}$ で示される基である。

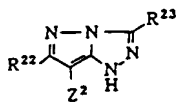
Z¹として好ましい基は、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、複素環チオ基及び芳香族アゾ基である。

一般式で示されるカブラーはその置換基R¹¹、R¹²、X¹またはZ¹において2価あるいはそれ以上の多価の連結基を介して互いに結合する2量体あるいはそれ以上の多量体であってもよい。この場合、前記各置換基において示した炭素数はこの限りではない。

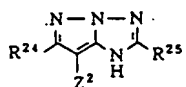
マゼンタ色形成カブラー残基としては、一般式[V]、[VI]、[VII]、[VIII]、[IX]、[X]および[XI]で表わされるカブラー残基(Ar、Z²、R²¹~R³³のいずれかの部分で $-(\text{L}^1)_m-(\text{L}^2)_n$ に連結する)を表わす。



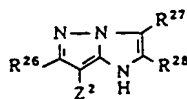
..... [V]



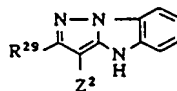
..... [VI]



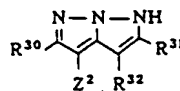
..... [VII]



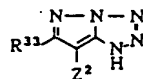
..... [VIII]



..... [IX]



..... [X]



..... [XI]

式中、Arは2-ピラゾリン-5-オンカブラーの1位における周知の型の置換基例えばアルキル基、置換アルキル基(例えばフルオロアルキルの如きハロアルキル、シアノアルキル、ベンジルアルキルなど)、アリール基または置換アリール基〔置換基としてはアルキル基(例えばメチル基、エチル基など)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基など)、アリーロキシ基(例えばフェニルオキシ基など)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基など)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基)、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基など)、ジアルキルカルバモイル基(例えばジメチルカルバモイル基)、アリールカルバモイル基(例えばフェニルカルバモイル基)、アルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル基)、アリールスルホニル基(例えばフェニルスルホニル基)、アルキルスルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基)、アリールスルホン

アミド基(例えばアルキルウレイド基、フェニルウレイド基)を表わし、これらの置換基としてはハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子など)、直鎖、分岐鎖のアルキル基(例えば、メチル基、t-ブチル基、オクチル基、テトラデシル基など)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、テトラデシルオキシ基など)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、ブタンアミド基、オクタンアミド基、テトラデカンアミド基、 α -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)アセトアミド基、 α -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミド基、 α -(3-ペンタデシルフェノキシ)ヘキサノアミド基、 α -(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェノキシ)テトラデカンアミド基、2-オキソ-ピロリジン-1-イル基、2-オキソ-5-テトラデシルピロリジン-1-イル基、N-メチル-テトラデカンアミド基など)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホ

アミド基(例えばフェニルスルホンアミド基)、スルファモイル基、アルキルスルファモイル基(例えばエチルスルファモイル基)、ジアルキルスルファモイル基(例えばジメチルスルファモイル基)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基、アリールチオ基(例えばフェニルチオ基)、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素など)が挙げられ、この置換基が2個以上あるときは同じでも異なってもよい。特に好ましい置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基が挙げられる。〕、複素環基(例えばトリアゾール、チアゾール、ベンズチアゾール、フラン、ピリジン、キナリン、ベンズオキサゾール、ピリミジン、オキサゾール、イミダゾールなど)を表わす。

R²¹は無置換または置換アニリノ基、アシルアミノ基(例えばアルキルカルボンアミド基、フェニルカルボンアミド基、アルコキシカルボンアミド基、フェニルオキシカルボンアミド基)、ウレインアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、エチルスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基、オクタンスルホンアミド基、p-ドデシルベンゼンスルホンアミド基、N-メチル-テトラデカンスルホンアミド基など)、スルファモイル基(例えば、スルファモイル基、N-メチルスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N、N-ジメチルスルファモイル基、N、N-ジヘキシルスルファモイル基、N-ヘキサデシルスルファモイル基、N-[3-(ドデシルオキシ)-プロピル]スルファモイル基、N-[4-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチル]スルファモイル基、N-メチル-N-テトラデシルスルファモイル基など)、カルバモイル基(例えばN-メチルカルバモイル基、N-ブチルカルバモイル基、N-オクタデシルカルバモイル基、N-[4-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチル]カルバモイル基、N-メチル-N-テトラデシルカルバモイル基など)、ジアシルアミノ基(N-サクシンイミド基、N-

フタルイミド基、2, 5-ジオキソ-1-オキサゾリジニル基、3-ドデシル-2, 5-ジオキソ-1-ヒダントイニル基、3-(N-アセチル-N-ドデシルアミノ)サクシンイミド基など)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、テトラデシルオキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基など)、アルコキシスルホニル基(例えば、メトキシスルホニル基、ブトキシスルホニル基、オクチルオキシスルホニル基、テトラデシルオキシスルホニル基など)、アリールオキシスルホニル基(例えば、フェノキシスルホニル基、p-メチルフェノキシスルホニル基、2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシスルホニル基など)、アルカンスルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、オクタンスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ヘキサデカンスルホニル基など)、アリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル基、4-ノニルベンゼンスルホニル基など)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチル

チオ基、ヘキシルチオ基、ベンジルチオ基、テトラデシルチオ基、2-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)エチルチオ基など)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、p-トリルチオ基など)、アルキルオキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エチルオキシカルボニルアミノ基、ベンジルオキシカルボニルアミノ基、ヘキサデシルオキシカルボニルアミノ基など)、アルキルウレイド基(例えば、N-メチルウレイド基、N, N-ジメチルウレイド基、N-メチル-N-ドデシルウレイド基、N-ヘキサデシルウレイド基、N, N-ジオクタデシルウレイド基など)、アシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基、オクタデカノイル基、p-ドデカンアミドベンゾイル基など)、ニトロ基、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基またはトリクロロメチル基などを挙げる事ができる。

但し、上記置換基の中で、アルキル基と規定されるものの炭素数は1~36を表わし、アリール

基と規定されるものの炭素数は6~38を表わす。

R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , R^{31} , R^{32} および R^{33} は各々水素原子、ヒドロキシル基の他に、各々無置換もしくは置換のアルキル基(好ましくは炭素数1~20のもの。例えば、メチル基、プロピル基、n-ブチル基、トリフルオロメチル基、トリデシル基等)、アリール基(好ましくは炭素数6~20のもの。例えば、フェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、2, 4-ジ-tert-アミルフェニル基、4-メトキシフェニル基等)、ヘテロ環基(例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基等)、アルキルアミノ基(好ましくは炭素数1~20のもの。例えば、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、n-ブチルアミノ基等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20のもの。例えば、アセチルアミノ基、プロピルアミド基、ベンズアミド基等)、アニリノ基(例えばフェニルアミノ基、2-クロロ

アニリノ基等)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20のもの。例えば、メトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基等)、アルキルカルボニル基(好ましくは炭素数2~20のもの。例えば、アセチル基、ブチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基等)、アリールカルボニル基(例えば、好ましくは炭素数7~20のもの。ベンゾイル基、4-tert-ブチルベンゾイル基等)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20のもの。例えばメチルチオ基、オクチルチオ基、2-フェノキシエチルチオ基等)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~20のもの。例えば、フェニルチオ基、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ基等)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20のもの。例えば、N-エチルカルバモイル基、N, N-ジブチルカルバモイル基、N-メチル-N-ブチルカルバモイル基等)、スルファモイル基(好ましくは炭素数20迄のもの。例えば、N-エチルスルファモイル

基、N、N-ジエチルスルファモイル基、N、N-ジプロピルスルファモイル基等)またはスルホンアミド基(好ましくは炭素数1~20のもの。例えばメタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基等)を表わす。

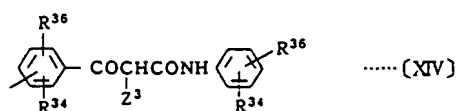
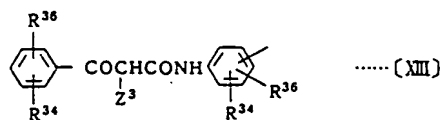
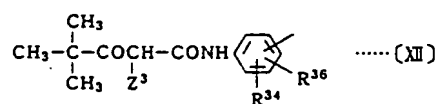
Z²は水素原子または芳香族第一級アミン現像主薬酸化物とカップリング反応により離脱しうる基を表わす。離脱しうる基としては、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子等)、酸素原子で連結するカップリング離脱基(例えばアセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、エトキシオキサロイルオキシ基、ビルビニルオキシ基、シンナモイルオキシ基、フェノキシ基、4-シアノフェノキシ基、4-チタンスルホンアミドフェノキシ基、α-ナフトキシ基、4-シアノキシ基、4-メタンスルホンアミドフェノキシ基、α-ナフトキシ基、3-ペンタデシルフェノキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基、エトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベ

ンジルオキシ基、2-フェネチルオキシ基、2-フェノキシ-エトキシ基、5-フェニルテトラゾリルオキシ基、2-ベンゾチアゾリルオキシ基等)、窒素原子で連結するカップリング離脱基(例えば特開昭59-99437号に記載されているもの、具体的にはベンゼンスルホンアミド基、N-エチルトルエンスルホンアミド基、ヘプタフルオロブタンアミド基、2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンズアミド基、オクタンスルホンアミド基、p-シアノフェニルウレイド基、N、N-ジエチルスルファモイルアミノ基、1-ビベリジル基、5,5-ジメチル-2,4-ジオキソ-3-オキサゾリジニル基、1-ベンジル-5-エトキシ-3-ヒダントイニル基、2-オキソ-1,2-ジヒドロ-1-ビリジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、3,5-ジエチル-1,2,4-トリアゾール-1-イル基、5-または6-プロモベンゾトリアゾール-1-イル基、5-メチル-1,2,3,4-トリアゾール-1-イル基、ベンズイミダゾリル基等)、イオ

ウ原子で連結するカップリング離脱基(例えばフェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、2-メトキシ-5-オクチルフェニルチオ基、4-メタンスルホンフェニルチオ基、4-オクタンスルホンアミドフェニルチオ基、ベンジルチオ基、2-シアノエチルチオ基、5-フェニル-2,3,4,5-テトラゾリルチオ基、2-ベンゾチアゾリル基等)が挙げられる。離脱しうる基として好ましくはハロゲン原子、酸素原子で連結するカップリング離脱基、窒素原子で連結するカップリング離脱基であり、特に好ましくはアリールオキシ基、塩素原子、ピラゾリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基である。

イエロー色形成カプラー残基としてはアシルアセトアニリド型のもの、特に下記一般式で表わされるビパロイルアセトアニリド型〔Ⅻ〕、ベンゾイルアセトアニリド型〔Ⅼ〕、〔Ⅽ〕のものが好ましい(一般式中の自由結合手の部分で $\text{+L}^1\text{-(L}^2\text{)}_n$ に連結する)。

ンジルオキシ基、2-フェネチルオキシ基、2-フェノキシ-エトキシ基、5-フェニルテトラゾリルオキシ基、2-ベンゾチアゾリルオキシ基等)、窒素原子で連結するカップリング離脱基(例えば特開昭59-99437号に記載されているもの、具体的にはベンゼンスルホンアミド基、N-エチルトルエンスルホンアミド基、ヘプタフルオロブタンアミド基、2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンズアミド基、オクタンスルホンアミド基、p-シアノフェニルウレイド基、N、N-ジエチルスルファモイルアミノ基、1-ビベリジル基、5,5-ジメチル-2,4-ジオキソ-3-オキサゾリジニル基、1-ベンジル-5-エトキシ-3-ヒダントイニル基、2-オキソ-1,2-ジヒドロ-1-ビリジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、3,5-ジエチル-1,2,4-トリアゾール-1-イル基、5-または6-プロモベンゾトリアゾール-1-イル基、5-メチル-1,2,3,4-トリアゾール-1-イル基、ベンズイミダゾリル基等)、イオ

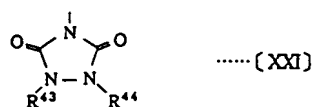
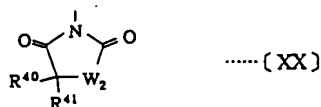
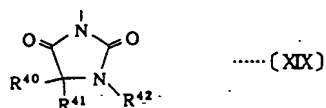


式中、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} および R^{37} は各々水素原子あるいはイエロー色形成カブラー残基の周知の置換基例えばアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アルコキシカルバモイル基、脂肪族アミド基、アルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基、アルキルウレイド基、アルキル置換サクシイミド基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールカルバモイル基、アリールアミド基、アリールスルファモイル基、アリールスルホンアミド基、アリールウレイド基、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表わし、これらの置換基は同じでも異なってもよい。

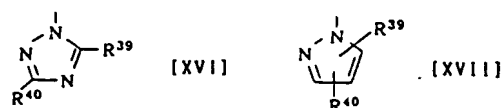
Z^3 は水素原子又は下記一般式〔XV〕、〔XVI〕、〔XVII〕もしくは〔XVIII〕で表わされる。



R^{38} は置換してもよいアリール基又は複素環基



を表わす。



R^{39} 、 R^{40} は各々水素原子、ハロゲン原子、カルボン酸エステル基、アミノ基、アルキル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルキルスルホン基、アルキルスルフィニル基、カルボン酸基、スルホン酸基、無置換もしくは置換フェニル基または複素環を表わし、これらの基は同じでも異なってもよい。



W_1 は式中の $\text{O}=\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ と共に4員環、5員環もしくは6員環を形成するのに要する非金属原子を表わす。

一般式〔XVIII〕のなかで〔XIX〕～〔XXI〕が好ましい。

式中 R^{41} 、 R^{42} は各々水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、またはヒドロキシ基を R^{43} 、 R^{44} および R^{45} は各々水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基またはアシル基を、 W_2 は酸素またはイオウ原子を表わす。

Aで表わされる繰返し単位を与えるエチレン性不飽和モノマーの好ましい例としてはアクリル酸、 α -クロロアクリル酸、 α -アルアクリル酸（例えばメタクリル酸など）、これらのアクリル酸類から誘導されるエステルもしくはアミド（例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、*n*-ブチルアクリルアミド、*t*-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタ

クリレート、エチルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2- n -プロピルオキシエチルメタクリレート、2-(2-メトキシ)エトキシエチルアクリレートなど)、ビニルエステル(例えば酢酸ビニル、ビニルラウレート)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジエン類(例えばブタジエン、イソブレン)、芳香族ビニル化合物(例えばスチレンおよびその誘導体、例えばビニルトルエン、ビニルアセトフェノンおよびスルホスチレン)、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル(例えばビニルエチルエーテル)、無水マレイン酸、マレイン酸エステル、 N -ビニル-2-ピロリドン、 N -ビニルピリジ

よく、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CONH-$ 、
 $-SO_2NH-$ 、 $-NHCO-$ 、
 $-NH SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NHCONH-$ 、
 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、
 $-NHCOO-$ 、 $-OCONH-$ を置き、
 X^1 、 X^2 、 X^3 は同じでも異なってもよく、アルキレン基（炭素数1～4）、アリーレン基、置換アリーレン基を置き、 p 、 q 、 r および s は0または1を置き、

Aのうち特に好ましいものとしては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、マレイン酸エステル類、スチレン類である。

前記一般式〔P〕において、Eは炭素数8以上の1価の基を表わし、例えば下記一般式〔XXII〕で表わされるものが挙げられる。

一般式 [XXII]

$$E \vdash Y \vdash_D$$


E¹としては炭素数8以上のアルキル基、置換アルキル基、置換アリール基、置換ナフチル基な

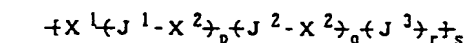
ン、および 2-および 4-ビニルピリジン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

ここで使用するエチレン性不飽和モノマーは2種以上を一緒に使用することもできる。

例えばエチルアクリレートと *n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレートとスチレンメチルメタクリレートとジアセトンアクリルアミド等である。

一般式〔I〕で表わされる化合物のうち特に好ましい化合物について以下に示す。

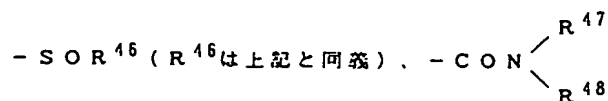
R^1 は水素原子、メチル基を表わし、 L^1 は $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、
 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ を表わし、 m は 1 を表わし、 n は 0 または 1 を表わす。 L^2 は



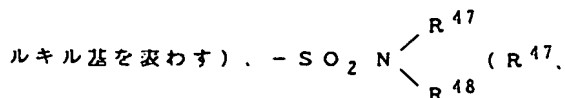
で表わされるがこの中で特に好ましいものとして、 J^1 、 J^2 、 J^3 は同じでも異なっている。

どが茶げられる。

これらの基にさらに置換していてもよい置換基の例としては、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、 $-\text{NHCOR}^{46}$ (R^{46} はアルキル基、置換アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、アラルキル基を表わす)、 $-\text{NH}\text{SO}_2\text{R}^{46}$ (R^{46} は上記と同義)、 $-\text{COOR}^{46}$ (R^{46} は上記と同義)、 $-\text{OCOR}^{46}$ (R^{46} は上記と同義)。



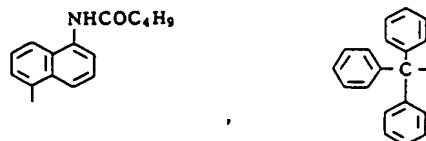
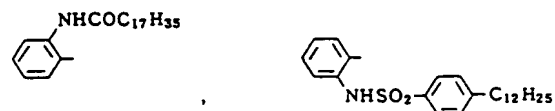
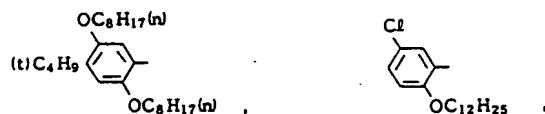
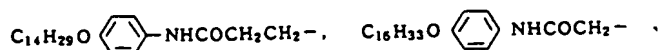
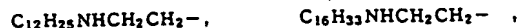
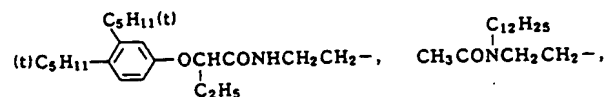
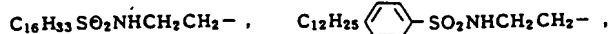
(R⁴⁷、R⁴⁸は同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、アラルキル基、置換アラ



R¹⁸は上記と同義)、アミノ基(アルキル基で置換されていてもよい)、水酸基や加水分解して水酸基を形成する基が挙げられる。

また、上記アルキル基、置換アルコキシ基、置換フェニル基、置換アラルキル基の置換基の例としては、水酸基、炭素数1〜約4のアルコキシ基、 $-\text{NH}\text{SO}_2\text{R}^{46}$ (R^{46} は上記と同義)、 $-\text{NH}\text{COR}^{46}$ (R^{46} は上記と同義)、 $-\text{COOR}^{46}$ (R^{46} は上記と同義)、 $-\text{OCOR}^{46}$ (R^{46} は上記と同義)、 $-\text{SO}_2\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}^{47} \\ \text{R}^{48} \end{smallmatrix}$ (R^{47} 、 R^{48} は上記と同義)、 $-\text{CON} \begin{smallmatrix} \text{R}^{47} \\ \text{R}^{48} \end{smallmatrix}$ (R^{47} 、 R^{48} は上記と同義)、 $-\text{SO}_2\text{R}^{46}$ (R^{46} は上記と同義)、 $-\text{COR}^{46}$ (R^{46} は上記と同義)、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基(アルキル基で置換されていてもよい)等が挙げられる。

E^1 の好ましい例を以下に示すが、これに限定されるものではない。

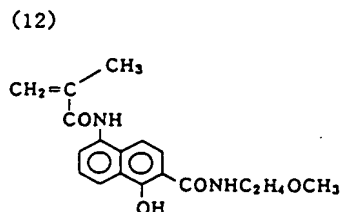
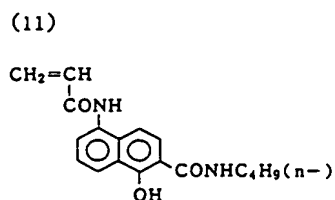
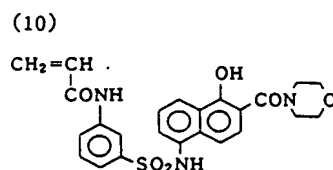
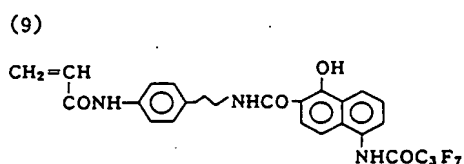
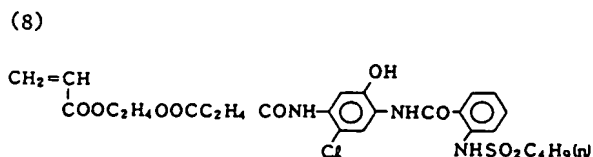
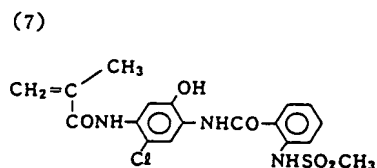
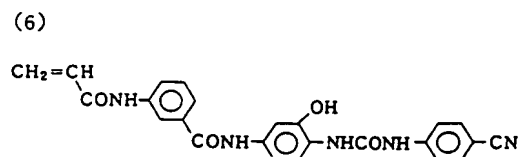
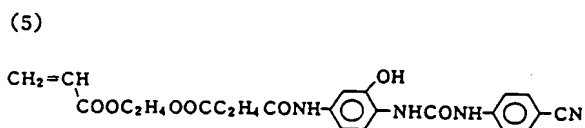
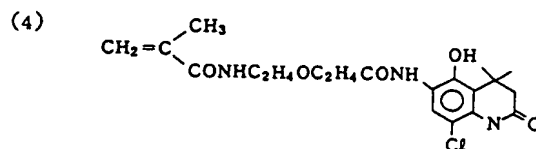
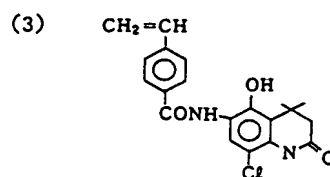
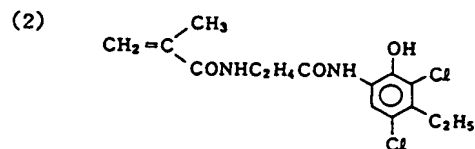
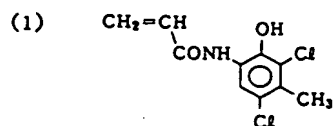


一般式 [XXII] において Y は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ を表わし p は 0 または 1 である。

一般式 [P] において X は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I) を表わす。

次に発色部分である一般式 [I] で表わされる芳香族第一級アミン現像薬とカップリングして染料を形成しうるカブラー残基を有するカブラー単位を与える単量体カブラーについて代表例を示すが、これに限定されるものではない。

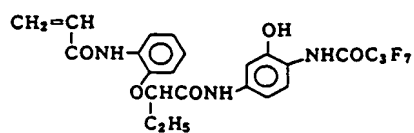
また、この単量体カブラーはそれぞれ一種類ずつ用いてもよいし、また数種類ずつ用いてもよい。



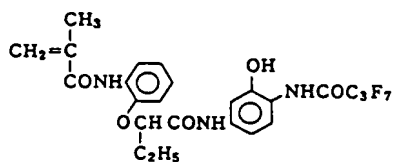
(13)



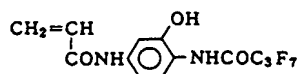
(14)



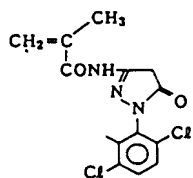
(15)



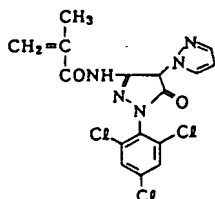
(16)



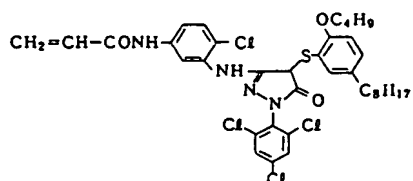
(21)



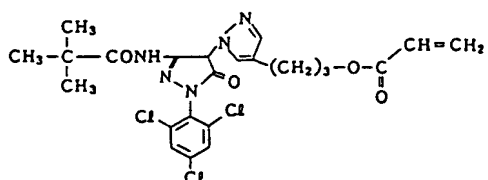
(22)



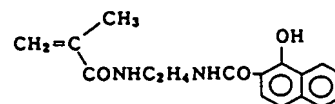
(23)



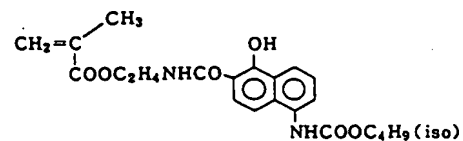
(24)



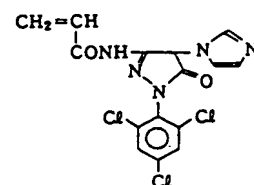
(17)



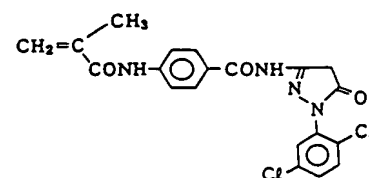
(18)



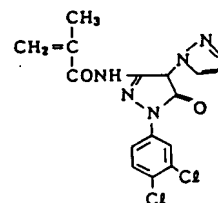
(19)



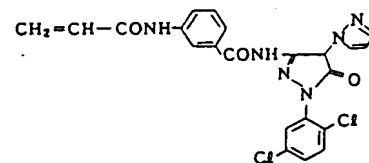
(20)



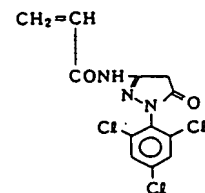
(25)



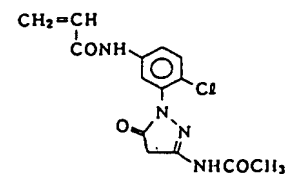
(26)



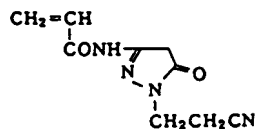
(27)



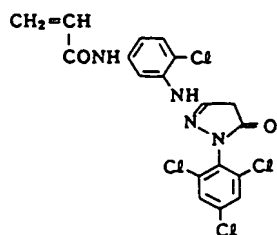
(28)



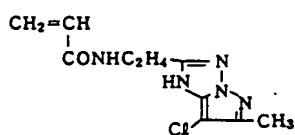
(29)



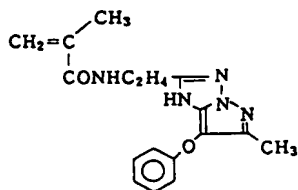
(30)



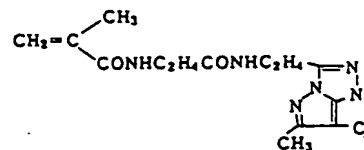
(31)



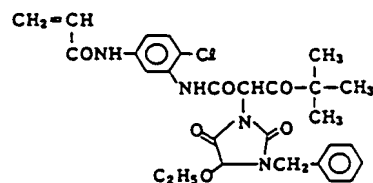
(32)



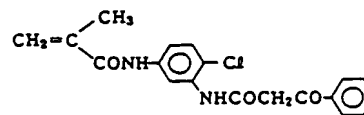
(33)



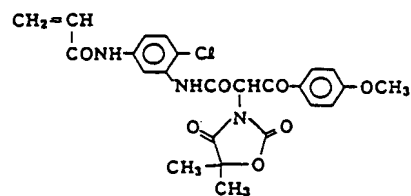
(34)



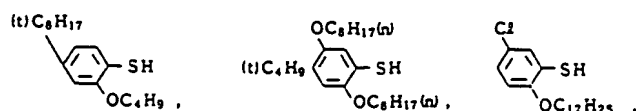
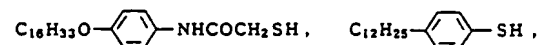
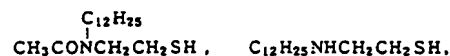
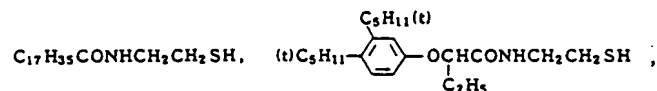
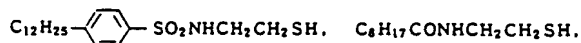
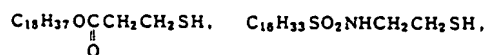
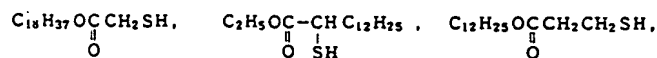
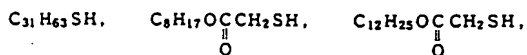
(35)

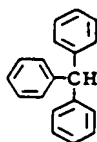
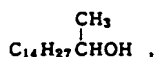
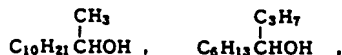
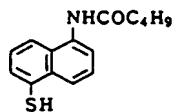
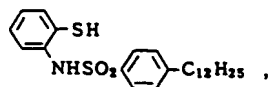
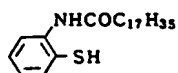


(36)



本発明で用いられる好ましい連鎖移動剤を以下に列挙するがこれに限定されるものではない。





本発明のように連鎖移動剤を用いて合成された一般式〔I〕で表わされる重合体はテロマー (telomer) と呼ばれる。

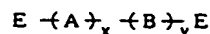
このテロマーについては大村原信他編「オリゴマー」(講談社サイエンティフィック、1976年) p. 10~30に詳細に説明がされている。

本発明で用いられるテロマーカブラーの合成法は通常ラジカル重合と異なり炭素数8以上の連鎖移動剤を用いることに大きな特徴がある。この場合重合は連鎖移動剤へ移動したラジカルを経由して開始、継続され、さらに移動剤への連鎖移動によって重合体が生成する。

使用される連鎖移動剤はE-X (E、Xは前記同じ意味を持つ) で表わされるものであり、前記「オリゴマー」に記載されているように、カルボン酸およびそのエステル、アルコール、チオール、エーテル、アルデヒド、ケトン、ハロゲン化炭化水素、脂肪酸クロリド、ハロゲン化カルボン酸などがある。このうちアルコール、チオールが特に好ましい。

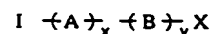
本発明に用いられる連鎖移動剤を用いる重合反応によって得られた重合体カブラー中には一般式〔P〕で表わされる化合物以外に下記一般式〔XXIII〕、〔XXIV〕で表わされる化合物が約0.1ないし約20wt%混在する。

一般式〔XXIII〕



(E、A、B、x、yは前記と同じ意味を持つ)

一般式〔XXIV〕



(A、B、x、y、Xは前記と同じ意味を持つ。Iは重合開始剤の分解で生成したラジカルに由来する基を表わす。)

また、大津隆行著「ラジカル重合(I)」p. 123~127 (化学同人、1971年)に記載されているように、上記一般式〔XXIII〕、〔XXIV〕以外にも、モノマーへの連鎖移動や、重合溶媒への連鎖移動に由来する化合物がモノマー溶媒の連鎖移動能に対応して、それぞれ存在する。

これらの連鎖移動剤は、たとえば J. Brandrup 著「ポリマー・ハンドブック (ジョン・ウィリー・アンド・サンズ) [Polymer Handbook, (John Wiley & Sons)] II-57~102、や大津隆行著「ラジカル重合(I)」(化学同人、1971年)第128ページに記載されているように連鎖移動反応の活性が、大きいものから小さいものまで多岐にわたっているため、その添加量は連鎖移動剤の種類や重合条件(重合濃度、重合温度、開始剤量など)によって異なり、溶媒そのものとして大量に用いられる場合もあれば、単量体に対して約1モル%しか用いない場合もある。

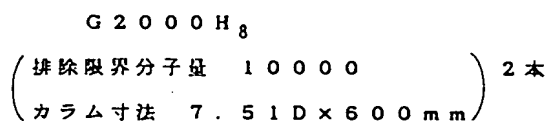
本発明のテロマーカブラーの合成は重合開始剤、重合溶媒として特開昭56-5543号、特開昭57-94752号、特開昭57-176038号、特開昭57-204038号、特開昭58-28745号、特開昭58-10738号、特開昭58-42044号、特開昭58-145944号、特開昭59-42543号に記載されている化合物を用いて行う。

重合開始剤は、単量体に対し約0.01～約10モル%の範囲で用いられるが0.01～2.0モル%が好ましい。

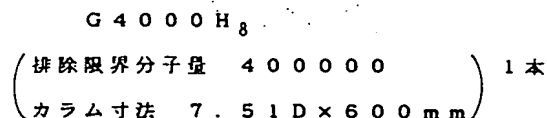
重合温度は生成するテロマーの分子量、開始剤の種類などに関連して設定する必要があるが、0℃以下から100℃以上まで可能であるが通常30℃～100℃の範囲で重合する。テロマー合成のためには高温の方がよく、好ましくは約70～100℃の範囲である。

一般式〔I〕で示されるテロマーカブラー中の発色部分の割合は通常10～95重量%が望ましいが、色再現性、発色性および安定性の点では20～90重量%が好ましい。この場合の当分子量(1モルの単量体カブラーを含む重合体のグラム数)は約200～4000であるがこれに限定するものではない。

また、本発明のテロマーカブラーの数平均分子量は、発色性、感度の点から約1000～約10000が好ましく、特に好ましくは約1000～約5000である。



TSK gel (東洋曹達製)



溶媒: THF

流量: 1 ml/min

カラム温度: 40℃

ディテクター: UV-8 model II

(東洋曹達製)

TSKスタンダードポリスチレン

(東洋曹達製)

で検量線を作製。

数平均分子量は、高分子学会編「高分子科学実験法」(東京化学同人1981年)p. 204～208に記載の一般的な方法、すなわち線分法を用いて計算した。得られたクロマトグラムを等間

本発明のテロマーカブラーはハロゲン化銀乳剤またはその隣接層に添加する。

本発明のテロマーカブラーはカブラー単量体を基準として、ハロゲン化銀と同一層の場合には銀1モル当り0.005モル～0.5モル好ましくは0.01～0.10モル添加するのが良い。

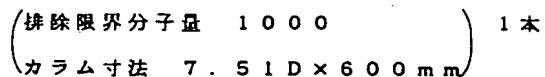
また、本発明のテロマーカブラーを非感光層に用いる場合の塗布量は、0.01 g/m²～1.0 g/m²、好ましくは0.1 g/m²～0.5 g/m²の範囲である。

本発明において数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィ法(GPC法)による測定結果をもとに算出することができる。

GPC法の測定条件は以下の通りである。

カラム: TSK gel (東洋曹達製)

G 1 0 0 0 H₈



附のカウンティング(D)に分割してi番目の高分子種のベースラインからのピーク高さをH_iとし、以下の関係式(1)を利用して求めた。

$$\begin{aligned} \bar{M}_n (\text{数平均分子量}) &= \frac{\sum_i M_i N_i}{\sum_i N_i} \\ &= \frac{\sum_i H_i D}{\sum_i (H_i D / M_i)} \\ &= \frac{\sum_i H_i}{\sum_i (H_i / M_i)} \end{aligned}$$

よって

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum_i (1/M_i) (H_i / \sum_j H_j)} \quad \cdots \text{関係式(1)}$$

ここで、N_iはi番目の高分子種の数を表わし、M_iはi番目の高分子種の分子量を表わす(M_iは前記の検量線から求めることができる。).

重合体カラーカブラー分野で周知の如く、前記一般式〔I〕で表わされる共重合体の物理的性質および/または化学的性質、例えば、溶解度、写真コロイド組成物の結合剤例えばゼラチンとの相溶性、その可塑性、熱安定性等が好影響を受けるように選択することができる。

本発明のテロマーカブラーは単量体カブラーの重合で得られたカブラーを有機溶媒に溶かしたも

のをゼラチン水溶液中にラテックスの形で乳化分散して作ってもよく、あるいは直接乳化重合合法で作ってもよい。

カプラーをゼラチン水溶液中にラテックスの形で乳化分散する方法については米国特許 3, 451, 820 号に、乳化重合については米国特許 4, 080, 211 号、同 3, 370, 952 号に記載されている方法を用いることができる。

本発明テロマーカプラーの代表的合成例について以下に示す。

合成例 1

テロマーカプラー I (単量体カプラー (1) とブチルアクリレートの共重合体)

5-アクリルアミド-2, 4-ジクロロ-3-メチルフェノール (単量体カプラー (1)) 12 g、ブチルアクリレート 10 g、n-ドデシルメルカプタン 1.5 g およびエタノール 100 ml を 200 ml 三口フラスコにとり、窒素気流下 75℃ に加熱攪拌した。アソビスイソ酪酸ジメチル 0.21 g を含むエタノール溶液 5 ml を加え

重合を開始した。5 時間反応させたのち、冷却した反応液を水 1.5 l に注ぎ、析出した固体をろ別し、さらに十分水で洗浄した。この固体を減圧下加熱乾燥することによりテロマーカプラー (I) を 19.5 g 得た。

このテロマーカプラーは元素分析により、重合体中に単量体カプラー (1) のカプラー単位を 50.6 重量% 含有していることが認められた。GPC による数平均分子量は 3500 であった。


合成例 2 ~ 38

合成例 1 と同様にして第 1 表に示したテロマーカプラー (II) ~ (XXXVIII) を合成した (分子量の調節のため連鎖移動剤量は随時変更して行った。)。

第 1 表

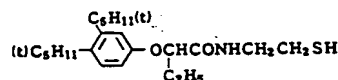
合成例	テロマーカプラー	単量体カプラー (種)	非染色単量体 (種)	連鎖移動剤	重合体中の単量体カプラー単位 (wt%)	数平均分子量
1	I	(1)	BA	$C_{12}H_{25}SH$	50.6	3500
2	II	(1)	BA	$C_{10}H_{17}SH$	74.0	2200
3	III	(2)	BA	$C_{12}H_{25}SH$	50.5	3700
4	IV	(2)	BA	$C_{18}H_{37}SH$	73.2	3900
5	V	(3)	MEA	$C_{12}H_{25}SH$	49.5	3300
6	VI	(4)	MEA	*2	73.1	3200
7	VII	(14)	BA	$C_{12}H_{25}SH$	49.5	3100
8	VIII	(14)	BA	$C_{12}H_{25}SH$	51.0	4500
9	IX	(14)	BA	$C_{12}H_{25}SH$	51.8	7000
10	X	(14)	MA	$C_{18}H_{37}OCCH_2CH_2SH$	50.3	4000
11	XI	(14)	BA	$C_{12}H_{25}SH$	74.8	1700
12	XII	(14)	BA	$C_{12}H_{25}SH$	75.2	5500
13	XIII	(14)	MEA	$C_{12}H_{25}CHOH$	73.7	8800
14	XIV	(14)	MEA	$C_6H_{17}SH$	75.9	2300
15	XV	(14)	—	$C_{12}H_{25}SH$	84.8	1500
16	XVI	(14)	MEA	$C_{12}H_{25}SH$	85.1	2300
17	XVII	(14)	—	$C_{12}H_{25}SH$	90.2	2100
18	XVIII	(16)	EA	$C_{14}H_{29}SH$	51.8	3800
19	XIX	(17)	SI	$C_{17}H_{35}CONHCH_2CH_2SH$	49.7	4100
20	XX	(18)	MA	$C_{12}H_{25}SH$	50.9	3800
21	XXI	(19)	BA	$C_{12}H_{25}SH$	52.0	4800
22	XXII	(21)	BA	$C_{12}H_{25}SH$	50.7	3700
23	XXIII	(21)	BA	*3	72.8	1800
24	XXIV	(22)	BA	$C_{12}H_{25}SH$	51.0	2800
25	XXV	(22)	BA	$C_{12}H_{25}SH$	52.5	8400
26	XXVI	(22)	BA	$C_{12}H_{25}SH$	75.3	2400
27	XXVII	(22)	BA	$C_{12}H_{25}SH$	75.1	1800
28	XXVIII	(22)	BA	$C_{12}H_{25}SH$	85.1	2800
29	XXIX	(22)	MA	$C_{18}H_{37}SH$	84.8	3600
30	XXX	(22)	—	$C_{12}H_{25}SH$	89.5	2200
31	XXXI	(23)	BA	$C_{12}H_{25}SH$	74.8	2100

(第1表続き)

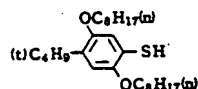
32	XXXII	(23)	15g	—	$C_{12}H_{25}SH$	90.8	2400
33	XXXIII	(23)	12g	BA 9g	$C_{12}H_{25}SH$	50.8	1600
34	XXXIV	(27)	15g	MMA 2g	$C_{15}H_{31}$  SH	78.3	2200
35	XXXV	(31)	12g	BA 10g	$C_{12}H_{25}SH$	49.7	2700
36	XXXVI	(32)	12g	MEA 10g	$C_{12}H_{25}SH$	50.1	3400
37	XXXVII	(35)	15g	AA 2g BA 4g	$C_{12}H_{25}SH$	67.2	3700
38	XXXVIII	(36)	12g	MEA 9g	$C_{12}H_{25}NHCOCH_2SH$	50.9	3200

- *1) MA:メチルアクリレート MMA:メチルメタクリレート
EA:エチルアクリレート St:スチレン
AA:アクリル酸 BA:ブチルアクリレート
MEA:2-メトキシエチルアクリレート

*2)



*3)



比較合成例1

(単量体カブラー(14)とブチルアクリレートとの共重合体)

単量体カブラー(14)20g、ブチルアクリレート20gと酢酸エチル200mlの混合物を窒素気流中攪拌下75℃に加熱した後、アゾビスイソ酪酸ジメチル0.5gを含む酢酸エチル溶液10mlを加え重合を開始した。5時間反応した後、反応液を冷却し、水1.5lに注ぎ析出した固体をろ別し、さらに十分水で洗浄した。

この固体を減圧下加熱乾燥することにより比較用重合体カブラー(A)を37.3g得た。

この重合体カブラーはフッ素分析により形成された重合体中単量体カブラー(14)のカブラー単位を50.2重量%含有していることが認められた。GPCによる数平均分子量は41000であった。

比較合成例2

(単量体カブラー(14)とブチルアクリレートとの共重合体)

比較合成例1と同様の方法で単量体カブラー(14)30g、ブチルアクリレート10gを用いて比較用重合体カブラー(B)を合成した。フッ素分析による単量体カブラー(14)のカブラー単位の含有量は74.6重量%であり、GPCによる数平均分子量は18000であった。

比較合成例3

(単量体カブラー(14)とブチルアクリレートとの共重合体)

重合溶媒を10倍、開始剤を4倍使用した以外は比較合成例1と同じ条件で比較用重合体カブラー(C)を得た。

比較用重合体カブラー(C)

数平均分子量3700

重合体中のカブラー単位48.7重量%

比較合成例4

(単量体カブラー(14)とブチルアクリレートとの共重合体)

重合溶媒を8倍、開始剤を2倍使用した以外は

比較合成例2と同じ条件で比較用重合体カブラー(D)を得た。

比較用重合体カブラー(D)

数平均分子量3200

重合体中のカブラー単位73.9重量%

比較合成例5

(1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-3-メタクリルアミド-4-ピラゾリル-2-ピラゾリン-5-オン(単量体カブラー(22))とブチルアクリレートとの共重合体カブラー

単量体カブラー(22)20g、ブチルアクリレート20g、ジメチルアセトアミド150gの混合物を窒素気流中攪拌下75℃に加熱した後、アゾビスイソ酪酸ジメチル1.0gを含むジメチルアセトアミド10mlを加え重合を開始した。5時間反応した後反応液を冷却し、水3ℓに注ぎ析出した固体をろ別し、さらに十分水で洗浄した。この固体を減圧下加熱乾燥することにより比較例重合体カブラー(E)を38.5g得た。

比較用重合体カブラー(G)

数平均分子量3600

重合体中のカブラー単位48.5重量%

比較合成例8

(単量体カブラー(22)とブチルアクリレートとの共重合体)

重合溶媒を4倍、開始剤を3倍使用した以外は比較合成例6と同様の条件で比較用重合体カブラー(H)を得た。

比較用重合体カブラー(H)

数平均分子量3800

重合体中のカブラー単位73.6重量%

比較合成例9~12

(単量体カブラー(1)とブチルアクリレートとの共重合体)

比較合成例1~4とそれぞれ同様の条件で下記の比較用重合体カブラー(I)~(L)を合成した。

この重合体カブラーは塩素分析より形成された共重合体が単量体カブラー(22)のカブラー単位を50.8重量%含有していることが認められた。GPCによる数平均分子量は21000であった。

比較合成例6

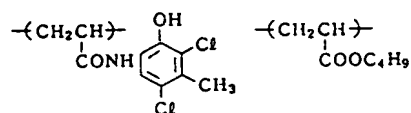
(単量体カブラー(22)とブチルアクリレートとの共重合体)

比較合成例3と同様の方法で単量体カブラー(22)30g、ブチルアクリレート10gを用いて、比較用重合体カブラー(F)を合成した。フッ素分析によるカブラー単位の含有量は75.3重量%であり、GPCによる数平均分子量は13000であった。

比較合成例7

(単量体カブラー(22)とブチルアクリレートとの共重合体)

重合溶媒を4倍、開始剤を10倍使用した以外は、比較合成例5と同様の条件で比較用重合体カブラー(G)を得た。



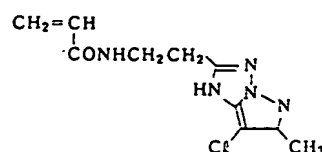
比較合成例	化合物	カブラー単位含有率 (wt%)	数平均分子量
9	(I)	51.9	44000
10	(J)	50.8	3700
11	(K)	74.9	15600
12	(L)	75.7	3500

比較合成例13~16(13、14~単量体カブラー(31)とブチルアクリレートとの共重合体:

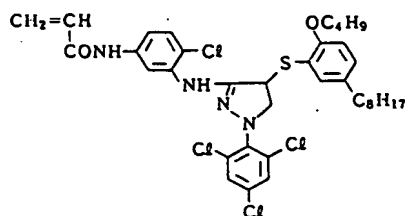
15、16~単量体カブラー(23)とブチルアクリレートとの共重合体)

単量体カブラー

(31)



(23)



比較合成例 5 と同様の条件で (M)、(O) を、
比較合成例 6 と同様の条件で (N)、(P) をそ
れぞれ比較用重合体カプラーとして合成した。

比 較 合成例	化合物	単 量 体 カプラー	非発色 単量体	カプラー単位 含有率 (wt%)	数平均 分子量
1 3	(M)	(3 1)	BA	50.0	36000
1 4	(N)	(3 1)	BA	50.8	3500
1 5	(O)	(2 3)	BA	46.4	23000
1 6	(P)	(2 3)	BA	50.8	2500

クロージャー (RD)、No. 17643 (1978 年 12 月)、22~23 頁、「I. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types)」および同、No. 18716 (1979 年 11 月)、648 頁に記載の方法に従うことができる。

本発明に用いられる写真乳剤は、グラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊 (P. Glafkides, Chimie et Physique Photographique Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G. F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry (Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V. L. Zelikman et al, Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964) などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては片側混合法、同時混合法、それらの組み合わせなどのいずれを用いてもよい。

本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層には、臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀および塩化銀のいずれのハロゲン化銀を用いてもよい。好ましいハロゲン化銀は約 30 モル%以下の沃化銀を含む、沃臭化銀もしくは沃塩臭化銀である。特に好ましいのは約 2 モル%から約 25 モル%までの沃化銀を含む沃臭化銀である。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶体を有するいわゆるレギュラー粒子でもよく、また球状などのような変則的な結晶形を持つもの、双晶面などの結晶欠陥を持つものあるいはそれらの複合形でもよい。

ハロゲン化銀の粒径は、約 0.1 ミクロン以下の微粒子でも投影面積直径が約 1.0 ミクロンに至る迄の大サイズ粒子でもよく、狭い分布を有する単分散乳剤でも、あるいは広い分布を有する多分散乳剤でもよい。

本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、公知の方法で製造でき、例えばリサーチ・ディス

粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法 (いわゆる逆混合法) を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中の pAg を一定に保つ方法、すなわちいわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

別々に形成した 2 種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

前記のレギュラー粒子からなるハロゲン化銀乳剤は、粒子形成中の pAg と pH を制御することにより得られる。詳しくは、例えばフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Photographic Science and Engineering) 第 6 巻、159~165 頁 (1962) ; ジャーナル・オブ・フォトグラフィック・サイエンス (Journal of Photographic Science)、12 巻、242~251 頁 (1964)、米国特許第 3,655,394 号および英国特許第 1,413,748 号

に記載されている。

また単分散乳剤としては、平均粒子直径が約0.1ミクロンより大きいハロゲン化銀粒子で、その少なくとも約95重量%が平均粒子直径の±40%内にあるような乳剤が代表的である。平均粒子直径が約0.25～2ミクロンであり、少なくとも約95重量%又は数量で少なくとも約95%のハロゲン化銀粒子を平均粒子直径±20%の範囲内としたような乳剤を本発明で使用できる。このような乳剤の製造方法は米国特許第3,574,628号、同第3,655,394号および英国特許第1,413,748号に記載されている。また特開昭48-8600号、同51-39027号、同51-83097号、同53-137133号、同54-48521号、同54-99419号、同58-37635号、同58-49938号などに記載されたような単分散乳剤も本発明で好ましく使用できる。

また、アスペクト比が約5以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、

例えばロタン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。これらの乳剤粒子は、米国特許第4,094,684号、同4,142,900号、同4,459,353号、英国特許2,038,792号、米国特許第4,349,622号、同4,395,478号、同4,433,501号、同4,463,087号、同3,656,962号、同3,852,067号、特開昭59-162540号等に開示されている。

また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

同発明の乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はリサーチ・ディスクロージャーNo.17643および同No.18716に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の2つのリサーチ・ディスクロージャーに記載さ

ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Gutoff, Photographic Science and Engineering)、第14巻、248～257頁(1970年)；米国特許第4,434,226号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,439,520号および英国特許第2,112,157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。平板状粒子を用いた場合、増感色素による色増感効率の向上、粒状性の向上および鮮鋭度の上昇などの利点のあることが、先に引用した米国特許第4,434,226号などに詳しく述べられている。

結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異なるハロゲン組成からなる物でもよく、層状構造をなしていてもよい。これらの乳剤粒子は、英国特許第1,027,146号、米国特許第3,505,068号、同4,444,877号および特開昭58-248469号等の開示されている。また、エビタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また

れており、下記の表に記載箇所を示した。

添加剤種類		RD17643	RD18716
1	化学増感剤	23頁	648頁右欄
2	感度上昇剤		同 上
3	分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648頁右欄～ 649頁右欄
4	増白剤	24頁	
5	かぶり防止剤 および安定剤	24～25頁	649頁右欄
6	光吸収剤、 フィルター染料 紫外線吸収剤	25～26頁	649頁右欄～ 650頁左欄
7	ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左～右欄
8	色素画像安定剤	25頁	
9	硬膜剤	26頁	651頁左欄
10	バインダー	26頁	同 上
11	可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄
12	塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	同 上
13	スタチック防止 剤	27頁	同 上

本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー(RD) No. 17643、Ⅷ-C〜Gに記載された特許に記載されている。色素形成カプラーとしては、減色法の三原色(すなわち、イエロー、マゼンタおよびシアン)を発色現像で与えるカプラーが重要であり、耐拡散性の、4当量または2当量カプラーの具体例は前述RD 17643、Ⅷ-CおよびD項記載の特許に記載されたカプラーの外、下記のを本発明で好ましく使用できる。

本発明に使用できるイエローカプラーとしては、バラスト基を有し疎水性のアシルアセトアミド系カプラーが代表例として挙げられる。その具体例は、米国特許第2,407,210号、同第2,875,057号および同第3,265,506号などに記載されている。本発明には、二当量イエローカプラーの使用が好ましく、米国特許第3,408,194号、同第3,447,928号、同第3,933,501号および同第4,

換されたカプラーが、発色色素の色相や発色濃度の観点で好ましく、その代表例は、米国特許第2,311,082号、同第2,343,703号、同第2,600,788号、同第2,908,573号、同第3,062,653号、同第3,152,896号および同第3,936,015号などに記載されている。二当量の5-ビラゾロン系カプラーの離脱基として、米国特許第4,310,619号に記載された窒素原子離脱基または米国特許第4,351,897号に記載されたアリールチオ基が特に好ましい。また欧州特許第73,636号に記載のバラスト基を有する5-ビラゾロン系カプラーは高い発色濃度が得られる。ビラゾロアゾール系カプラーとしては、米国特許第3,061,432号記載のビラゾロベンズイミダゾール類、好ましくは米国特許第3,725,067号に記載されたビラゾロ[5,1-c][1,2,4]トリアゾール類、リサーチ・ディスクロージャー24220(1984年6月)および特開昭60-33552号に

022,620号などに記載された酸素原子離脱型のイエローカプラーあるいは特公昭58-10739号、米国特許第4,401,752号、同第4,326,024号、RD18053(1979年4月)、英国特許第1,425,020号、西独出願公開第2,219,917号、同第2,261,361号、同第2,329,587号および同第2,433,812号などに記載された窒素原子離脱型のイエローカプラーがその代表例として挙げられる。α-ビバロイルアセトアニリド系カプラーは発色色素の堅牢性、特に光堅牢性が優れており、一方α-ベンゾイルアセトアニリド系カプラーは高い発色濃度が得られる。

本発明に使用できるマゼンタカプラーとしては、バラスト基を有し疎水性の、インダゾロン系もしくはシアノアセチル系、好ましくは5-ビラゾロン系およびビラゾロアゾール系のカプラーが挙げられる。5-ビラゾロン系カプラーは3-位がアリールアミノ基もしくはアシルアミノ基で置

記載のビラゾロテトラゾール類およびリサーチ・ディスクロージャー24230(1984年6月)および特開昭60-43659号に記載のビラゾロビラゾール類が挙げられる。発色色素のイエロー調吸収の少なさおよび光堅牢性の点で米国特許第4,500,630号に記載のイミダゾ[1,2-b]ビラゾール類は好ましく、米国特許第4,540,654号に記載のビラゾロ[1,5-b][1,2,4]トリアゾールは特に好ましい。

本発明に使用できるシアンカプラーとしては、疎水性で耐拡散性のナフトール系およびフェノール系のカプラーがあり、米国特許第2,474,293号に記載のナフトール系カプラー、好ましくは米国特許第4,052,212号、同第4,146,396号、同第4,228,233号および同第4,296,200号に記載された酸素原子離脱型の二当量ナフトール系カプラーが代表例として挙げられる。またフェノール系カプラーの具体例は、米国特許第2,369,929号、

同第2, 801, 171号、同第2, 772, 162号、同第2, 895, 826号などに記載されている。

湿度および温度に対し堅牢なシアン色素を形成しうるカブラーは、本発明で好ましく使用され、その典型例を挙げると、米国特許第3, 772, 002号に記載されたフェノール核のメター位にエチル基以上のアルキル基を有するフェノール系シアンカブラー、米国特許第2, 772, 162号、同第3, 758, 308号、同第4, 126, 396号、同第4, 334, 011号、同第4, 327, 173号、西独特許公開第3, 329, 729号および欧州特許第121, 365号などに記載された2, 5-ジアシルアミノ置換フェノール系カブラー、米国特許第3, 446, 622号、同第4, 333, 999号、同第4, 451, 559号および同第4, 427, 767号などに記載された2-位にフェニルウレイド基を有しかつ5-位にアシルアミノ基を有するフェノール系カブラーなどである。欧州特許第16

70号および西独出願公開第3, 234, 533号にはイエロー、マゼンタもしくはシアンカブラーの具体例が記載されている。

色素形成カブラーおよび上記の特殊カブラーは、二量体以上の重合体を形成してもよい。ポリマー化された色素形成カブラーの典型例は、米国特許第3, 451, 820号および同第4, 080, 211号に記載されている。ポリマー化マゼンタカブラーの具体例は、英国特許第2, 102, 173号および米国特許第4, 367, 282号に記載されている。

カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出するカブラーもまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカブラーは前述のRD17643、Ⅶ-F項に記載された特許のカブラーが有用である。

本発明との組み合わせで好ましいものは、特開昭57-151944号に代表される現像液失活型；米国特許第4, 248, 962号および特開昭57-154234号に代表されるタイミング

1, 626A号に記載されたナフトールの5-位にスルホンアミド基、アミド基などが置換したシアンカブラーもまた発色画像の堅牢性に優れており、本発明で好ましく使用できる。

発色色素の不要吸収を補正するために、撮影用のカラー感光材にはカラードカブラーを併用しマスキングを行うことが好ましい。米国特許第4, 163, 670号および特公昭57-39413号などに記載のイエロー着色マゼンタカブラーまたは米国特許第4, 004, 929号、同第4, 138, 258号および英国特許第1, 146, 368号などに記載のマゼンタ着色シアンカブラーなどが典型例として挙げられる。その他のカラードカブラーは前述RD17643、Ⅶ-G項に記載されている。

発色色素が適度に拡散性を有するカブラーを併用して粒状性を改良することができる。このようなカブラーは、米国特許第4, 366, 237号および英国特許第2, 125, 570号にマゼンタカブラーの具体例が、また欧州特許第96, 5

型；特願昭59-39653号に代表される反応型であり、特に好ましいものは、特開昭57-151944号、同58-217932号、特願昭59-75474号、同59-82214号、同59-82214号および同59-90438号等に記載される現像液失活型DIRカブラーおよび特願昭59-39653号等に記載される反応型DIRカブラーである。

本発明の感光材料には、現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤またはそれらの前駆体を放出するカブラーを使用することができる。このような化合物の具体例は、英国特許第2, 097, 140号、同第2, 131, 188号に記載されている。ハロゲン化銀に対して吸着作用を有するような造核剤などを放出するカブラーは特に好ましく、その具体例は、特開昭59-157638および同59-170840などに記載されている。

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD, No. 17643の28頁および同、

No.18716の647頁右欄から648頁左欄に記載されている。

本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述のRD、No.17643の28～29頁および同、No.18716の651頁左欄～右欄に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像液を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像液としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、*p*-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例として3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリンおよびこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくは*p*-

に記載の酸化防止剤などを発色現像液に添加してもよい。

反転カラー感光材料の現像処理では、通常黑白現像を行ってから発色現像する。この黑白現像液には、ハイドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類または*N*-メチル-*p*-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黑白現像薬を単独であるいは組み合わせて用いることができる。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にこなわれてもよいし、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を計るため、漂白処理後、漂白定着処理する処理方法でもよい。漂白剤としては例えば鉄(Ⅲ)、コバルト(Ⅲ)、クロム(Ⅵ)、銅(Ⅱ)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物等が用いられる。代位的漂白剤としてフェリシアン化物；重クロム酸塩；鉄(Ⅲ)もしくはコバルト(Ⅲ)の有機錯塩、例え

ルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらのジアミン類は遊離状態よりも塩の方が一般に安定であり、好ましく使用される。

発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、臭化物、沃化物、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミンまたは亜硫酸塩のような保恒剤、トリエタノールアミン、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カブラー、競争カブラー、ナトリウムボロンハイドライドのような造核剤、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、西独特許出願(OLS)第2,622,950号

ばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過硫酸塩；マンガン酸塩；ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)塩、ジエチレントリアミン五酢酸鉄(Ⅲ)塩および過硫酸塩は迅速処理と環境汚染の観点から好ましい。さらにエチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても特に有用である。

漂白液、漂白定着液およびそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている；米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、同2,059,988号、特開昭53-32736号、同53-57831号、同37418号、同53-65732号、同53-72623号、同53-

95630号、同53-95631号、同53-104232号、同53-124424号、同53-141623号、同53-28426号、リサーチ・ディスクロージャーNo.17129号(1978年7月)などに記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140129号に記載されている如きチアゾリジン誘導体；特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許第3,706,561号に記載のチオ尿素誘導体；西独特許第1,127,715号、特開昭58-16235号に記載の沃化物；西独特許第966,410号、同2,748,430号に記載のポリエチレンオキサイド類；特公昭45-8836号に記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-42434号、同49-59644号、同53-94927号、同54-35727号、同55-26506号および同58-163940号記載の化合物および沃素、臭素イオンも使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィ

リカルボン酸、有機アミノポリホスホン酸、有機リン酸等の硬水軟化剤、各種のバクテリアや藻やカビの発生を防止する殺菌剤や防バイ剤、マグネシウム塩やアルミニウム塩、ビスマス塩に代表される金属塩、あるいは乾燥負荷やムラを防止するための界面活性剤、及び各種硬膜剤等を必要に応じて添加することができる。あるいはウエスト著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング誌(L. E. West, Phot. Sci. Eng.), 第6巻、344~359ページ(1965)等に記載の化合物を添加してもよい。特にキレート剤や防バイ剤の添加が有効である。

水洗工程は2槽以上の槽を向流水洗にし、節水するのが一般的である。更には、水洗工程のかわりに特開昭57-8543号記載のような多段向流安定化処理工程を実施してもよい。本工程の場合には2~9槽の向流浴が必要である。本安定化浴中には前述の添加剤以外に画像を安定化する目的で各種化合物が添加される。例えば膜pHを調整する(例えばpH3~9)ための各種の緩衝剤

ド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、特開昭53-95630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4,552,834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は基材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するとき、これらの漂白促進剤は特に有用である。

定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物等をあげることができるが、チオ硫酸硫酸塩の使用が一般的である。漂白定着液や定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩や重亜硫酸塩あるいはカルボニル重亜硫酸付加物が好ましい。

漂白定着処理もしくは定着処理の後には通常、水洗処理及び安定化処理が行なわれる。水洗処理工程及び安定化工程には、沈殿防止や、節水の目的で、各種の公知化合物を添加してもよい。例えば沈殿を防止するためには、無機リン酸、アミノポ

(例えば、ホウ酸塩、メタホウ酸塩、ホウ砂、リン酸塩、炭酸塩、水酸化カリ、水酸化ナトリウム、アンモニア水、モノカルボン酸、ジカルボン酸、ポリカルボン酸などを組み合わせて使用)やホルマリンなどのアルデヒドを代表例として挙げることができる。その他、必要に応じてキレート剤(無機リン酸、アミノポリカルボン酸、有機リン酸、有機ホスホン酸、アミノポリホスホン酸、ホスホノカルボン酸など)、殺菌剤(ベンゾイソチアゾリノン、イリチアゾロン、4-チアゾリンベンズイミダゾール、ハロゲン化フェノール、スルファニルアミド、ベンゾトリアゾールなど)、界面活性剤、蛍光増白剤、硬膜剤などの各種添加剤を使用してもよく、同一もしくは異種の目的の化合物を二種以上併用してもよい。

また、処理後の膜pH調整剤として塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、亜硫酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウム等の各種アンモニウム塩を添加するのが好ましい。

また撮影用カラー感材では、通常行なわれている定着後の（水洗－安定）工程を前述の安定化工程および水洗工程（節水処理）におきかえることもできる。この際、マゼンタカプラーが2当量の場合には、安定液中のホルマリンは除去してもよい。

本発明の水洗及び安定化処理時間は、感材の種類、処理条件によって相違するが通常20秒～10分であり、好ましくは20秒～5分である。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化および迅速化の目的でカラー現像主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、カラー現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャー 14850号および同15159号記載のシッフ塩基型化合物、同13924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号記載の金属塩錯

本発明における各種処理液は10℃～50℃において使用される。33℃ないし38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。また、感光材料の節銀のため西独特許第2,226,770号または米国特許第3,674,499号に記載のコバルト補力もしくは過酸化水素補力を用いた処理を行ってもよい。

各種処理液内には必要に応じて、ヒーター、温度センサー、液面センサー、循環ポンプ、フィルター、浮きブタ、スクイジーなどを設けてもよい。

また、連続処理に際しては、各処理液の補充液を用いて、液組成の変動を防止することによって一定の仕上がりが得られる。補充量は、コスト低減などのため標準補充量の半分あるいは半分以下に下げることができる。

（発明の効果）

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は高

体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物をはじめとして、特開昭56-6235号、同56-16133号、同56-59232号、同56-67842号、同56-83734号、同56-83735号、同56-83736号、同56-89735号、同56-81837号、同56-54430号、同56-106241号、同56-107236号、同57-97531号および同57-83565号等に記載の各種塩タイプのプレカーサーをあげることができる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、カラー現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は特開昭56-64339号、同57-144547号、同57-211147号、同58-50532号、同58-50536号、同58-50533号、同58-50534号、同58-50535号および同58-115438号などに記載されている。

感度で階調が硬く発色濃度が極めて高い。さらに高カプラー単位含有率でも重合体カプラーは高い発色性を示す。したがって本発明の感光材料においてはより少量のカプラーでより高濃度のカプラー単位を乳剤に含有させることができるので増感化が可能となり、さらに画像の鮮鋭度を向上させることができる。さらに本発明において、重合体カプラーは十分な非移行性を有し、混色、感度低下をおこすことがない。

（実施例）

以下に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

セルローストリアセートフィルムベース上に下記の順で乳剤層、および保護層を塗布した。

前記合成例で得られたカプラーⅣ、100gをトリクレジルホスフェート10ccおよび酢酸エチル250ccに60℃で加熱溶解させこの溶液をゼラチン100gおよびドデシルベンゼンスル

ホソ酸ナトリウム10gを含む50℃の水溶液1000mlに混合し、ホモジナイザーによって高速攪拌して微細なカプラー分散物を得た。

このカプラー分散物1000gに、銀を80g含有し、ヨード含量が3モル%である沃臭化銀乳剤1000gを加え、上記ベース上に、カプラー塗布量が 1.2×10^{-4} モル/㎡になるように塗布した。

この層の上に乾燥膜厚2μのゼラチン保護層を塗布して試料101とした。

同様の方法により前記合成例で得たカプラーV、Ⅶ、Ⅸ、Ⅱ、Ⅹを用いて、カプラー塗布量(モル/㎡)およびカプラーと銀の混合比率が試料101と同じになるようにして試料102～106を作製した。さらに比較として前記合成例で得たカプラー(A)、(B)を用いて上記と同様にして試料107、108を作成した。

これらの試料に光学クサビを通して露光を与えたのち下記の処理工程でカラー現像処理を行なった。

1-フェニル-4メチル-4-

ヒドロキシメチル-3ピラゾリドン	2g
臭化カリウム	2.5g
チオシアン酸カリウム	1.2g
ヨウ化カリウム(0.1%溶液)	2ml
水を加えて	1000ml

反転液

水	700ml
ニトリロ-N, N, N-トリメチレン	
ホスホン酸・五ナトリウム塩	3g
塩化第1スズ(二水塩)	1g
p-アミノフェノール	0.1g
水酸化ナトリウム	8g
氷酢酸	15ml
水を加えて	1000ml

発色現像液

水	700ml
ニトリロ-N, N, N-トリメチレン	
ホスホン酸・五ナトリウム塩	3g
亜硫酸ナトリウム	7g

処理工程

工程	時間	温度
第一現像	6分	38℃
水洗	2分	"
反転	2分	"
発色現像	6分	"
調整	2分	"
漂白	6分	"
定着	4分	"
水洗	4分	"
安定	1分	常温
乾燥		

処理液の組成は以下のものを用いる。

第一現像液

水	700ml
ニトリロ-N, N, N-トリメチレン	
チレンホスホン酸・五ナトリウム塩	2g
亜硫酸ナトリウム	20g
ハイドロキノン・モノスルフォネート	30g
炭酸ナトリウム(一水塩)	30g
第3リン酸ナトリウム(12水塩)	36g
臭化カリウム	1g
沃化カリウム(0.1%溶液)	90ml
水酸化ナトリウム	3g
シトラジン酸	1.5g
N-エチル-N-(β-メタンスルフォニアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン・硫酸塩	11g
3,6-ジチアオクタン-1,8-ジオール	1g
水を加えて	1000ml

調整液

水	700ml
亜硫酸ナトリウム	12g
エチレンジアミン四酢酸ナトリウム(二水塩)	8g
チオグリセリン	0.4ml
氷酢酸	3ml
水を加えて	1000ml

漂白液

水	800 g
エチレンジアミン四酢酸	
ナトリウム(二水塩)	2 g
エチレンジアミン四酢酸鉄	
(Ⅲ)アンモニウム(二水塩)	120 g
臭化カリウム	100 g
水を加えて	1000 ml

これらの処理済試料のシアン色像の濃度および
相対感度を測定した。
得られた結果を第2表にまとめて示した。

定着液

水	800 g
チオ硫酸ナトリウム	80.0 g
亜硫酸ナトリウム	5.0 g
亜硫酸ナトリウム	5.0 g
水を加えて	1000 ml

安定液

水	800 ml
ホルマリン(37重量%)	5.0 ml
富士ドライウェル	
(富士フィルム(株)製界面活性剤)	5.0 ml
水を加えて	1000 ml

第 2 表

試 料	カ プ ラ ー (カプラー単量体)	コ モ ノ マ ー	カプラー 含率(%)	数平均 分子量	シアン発色像		備 考
					D _{max} [*]	相対感度 ^{**}	
101	Ⅳ (2)	BA/MA	73.2	3900	2.55	0.11	本発明
102	V (3)	MEA	49.5	3300	3.80	0.08	"
103	Ⅶ (14)	BA	49.5	3100	4.00	0.06	"
104	Ⅷ (14)	BA	51.0	4500	3.85	0.06	"
105	Ⅸ (14)	BA	51.8	7000	3.48	0.11	"
106	XI (14)	BA	74.9	1700	3.55	0.06	"
107	XII (14)	BA	75.2	5500	2.30	0.11	"
108	XVI (14)	—	90.2	2100	3.06	0.10	"
109	XVIII (16)	BA	51.8	3600	3.75	0.08	"
110	(A)	BA	50.2	41000	2.32	0.00	比較例
111	(C)	BA	48.7	3700	3.70	-0.05	"
112	(B)	BA	74.6	18000	1.04	-0.04	"
113	(D)	BA	73.9	3200	2.35	-0.09	"

*) D_{max} ; 最大発色濃度

**) 相対感度 ; D = 0.5 を与える露光量の逆数の対数の相対値を表わしたもので、
試料110を0.00としたもの。

第2表から明らかなように本発明の、テロマーカブラーを含有する試料はカブラー単位含有率の高低にかかわらず著しい高発色性を示し、また、比較カブラーを含有するものに比べ著しい感度の上昇がみられる。

実施例2

下塗り層を設けた三酢酸セルロースフィルム支持体上に下記に示すような組成の各層よりなる多層カラー感光材料201を作成した。

各成分に対応する数字はg/m²単位で表わした塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。ただし、増感色素については同一のハロゲン化銀1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	0.15
紫外線吸収剤 U-1	...	0.08
同 U-2	...	0.12
ゼラチン	1.3

第4層：第2赤感乳剤層

沃臭化銀乳剤 (沃化銀 8モル% 平均粒子サイズ 0.9 μ)	1.1
増感色素 I	5.2×10^{-5}
同 II	1.5×10^{-5}
同 III	2.1×10^{-4}
同 IV	1.5×10^{-5}
カブラーC-2	0.050
カブラーC-5	0.070
カブラーC-3	0.035
高沸点有機溶媒HSB-1	...	0.10
ゼラチン	1.0

第5層：中間層

2,5-ジ- <i>tert</i> -ペンタ デシルヒドロキノン	0.08
ゼラチン	1.0

第6層：第1緑感乳剤層

沃臭化銀 (沃化銀 4モル% 平均粒子サイズ 0.4 μ)	
----------------------------------	-------	--

第2層：中間層

2,5-ジ- <i>tert</i> -ペンタ デシルヒドロキノン	...	0.18
カブラーC-3	0.05
ゼラチン	1.5

第3層：第1赤感乳剤層

沃臭化銀 (沃化銀 4モル% 平均粒子サイズ 0.5 μ)	1.3
増感色素 I	1.4×10^{-4}
同 II	0.4×10^{-4}
同 III	5.6×10^{-4}
同 IV	4.0×10^{-4}
カブラーC-2	0.45
カブラーC-3	0.035
カブラーC-4	0.025
高沸点有機溶媒HSB-1	...	0.50
ゼラチン	2.0

.....	0.80	
増感色素 V	4.0 × 10 ⁻⁴
同 VI	3.0 × 10 ⁻⁵
同 VII	1.0 × 10 ⁻⁴
比較例 5 のポリマーカブラー E	0.40	
カブラー C - 7	0.13
カブラー C - 8	0.02
カブラー C - 4	0.04
高沸点有機溶媒 H S B - 2	...	0.50
ゼラチン	1.3

第7層：第2緑感乳剤層

沃臭化銀 (沃化銀 8モル% 平均粒子サイズ 0.8 μ)	0.90
増感色素 V	2.7×10^{-4}
同 VI	1.8×10^{-5}
同 VII	7.5×10^{-5}
カブラーC-6	0.095
カブラーC-7	0.015

高沸点有機溶媒HSB-2	0.20
ゼラチン	1.0 g/m ²
第8層：イエローフィルター層	
黄色コロイド銀	0.08
2,5-ジ- <i>tert</i> -ペンタ	
デシルハイドロキノン	0.090
ゼラチン	1.3
第9層：第1青感乳剤層	
沃臭化銀乳剤（沃化銀 5モル%	
平均粒子サイズ 0.3 μ	
	0.35
増感色素Ⅷ	4.4 × 10 ⁻⁴
カブラーC-9	0.71
カブラーC-4	0.07
高沸点有機溶媒HSB-2	0.50
ゼラチン	1.5
第10層：第2青感乳剤層	
沃臭化銀乳剤（沃化銀 7モル%	
平均粒子サイズ 1.0 μ	
	0.60

び合成例で得たテロマーカブラーXXIV、XXVIに第3表に示したように等カブラー単位で置き換えた以外は試料201と同様にして試料202～206を作成した。

これらの試料にA光源を用いフィルターで色温度を4800°Kに調整し、最大の露光量が20CMSになるように像様露光を与えた後、下記のカラー現像処理を38℃にて行った。処理済ストリプスを緑フィルター（546nmで最大の透過率を有する干渉フィルター）にて濃度測定し、その写真性能の結果を第3表にまとめて示した。

（カラー現像処理）

カラー現像	3分15秒
漂 白	6分30秒
水 洗	2分10秒
定 着	4分20秒
水 洗	3分15秒
安 定	1分05秒

各工程に用いた処理液組成は下記の通りであった。

増感色素Ⅷ	3.0 × 10 ⁻⁴ モル
カブラーC-9	0.23
高沸点有機溶媒HSB-2	0.10
ゼラチン	1.5
第11層：第1保護層	
紫外線吸収剤 U-1	0.14
同 U-2	0.22
ゼラチン	0.8
第12層：第2保護層	
沃臭化銀乳剤（沃化銀 2モル%	
平均粒子サイズ 0.07 μ	
	0.20
ポリメタクリレート粒子	
（直径1.5 μ）	0.10
ゼラチン	0.5
各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤H-1や界面活性剤を塗布した。	

次に試料201の第6層に添加した重合体カブラーEと、比較用重合体カブラーF、G、Hおよ

カラー現像液

ジエチレントリアミン五酢酸	1.0 g
1-ヒドロキシエチリデン-1,	
1-ジホスホン酸	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	4.0 g
炭酸カリウム	30.0 g
臭化カリウム	1.4 g
沃化カリウム	1.3 g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4 g
4-(N-エチル-N-β-ヒ	
ドロキシエチルアミノ)-2	
-メチルアニリン硫酸塩	4.5 g
水を加えて	1.0 l
	pH 10.0

漂白液

エチレンジアミン四酢酸第二鉄	
アンモニウム塩	100.0 g
エチレンジアミン四酢酸二ナト	
リウム塩	10.0 g
臭化アンモニウム	150.0 g

硝酸アンモニウム 10.0 g
 水を加えて 1.0 l
 pH 6.0

定着液

エチレンジアミン四酢酸二ナト
 リウム塩 1.0 g
 亜硫酸ナトリウム 4.0 g
 チオ硫酸アンモニウム水溶液
 (70%) 175.0 ml
 亜硫酸ナトリウム 4.6 g
 水を加えて 1.0 l
 pH 6.6

安定液

ホルマリン(40%) 2.0 ml
 ポリオキシエチレン-p-モノ
 ノニルフェニルエーテル
 (平均重合度=10) 0.3 g
 水を加えて 1.0 l

第 3 表

試 料	カプラー	コモノマー	カプラー単位 含有率(重量%)	平均分子量	写 真 特 性		
					相対感度 ¹⁾	ガンマ ²⁾	発色濃度 ³⁾
201(比較)	E	BA	50.8	21000	0.00	0.64	2.03
202(〃)	G	BA	48.5	3600	-0.04	0.63	2.09
203(本発明)	XXIV	BA	51.0	2900	0.09	0.70	2.20
204(比較)	F	BA	75.3	13000	-0.05	0.62	1.87
205(〃)	H	BA	73.6	3800	-0.08	0.62	1.94
206(本発明)	XXVI	BA	75.3	2400	0.08	0.68	2.13

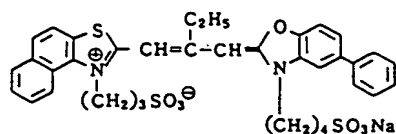
1) カブリ+0.5の濃度を与える露光量の対数で試料201を0.00としたときの相対値

2) カブリ+0.2とカブリ+1.0の濃度点を結んだ直線の傾き

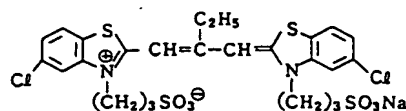
3) 1CMSにおけるマゼンタ濃度

増感色素

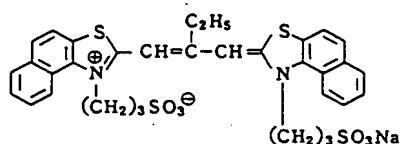
I



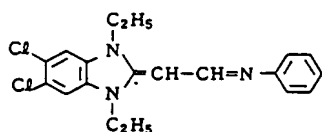
II



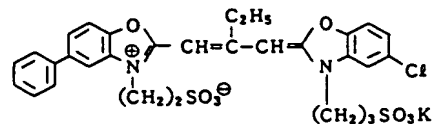
III



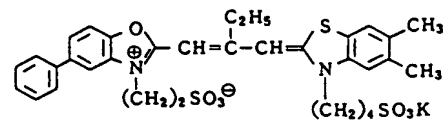
IV



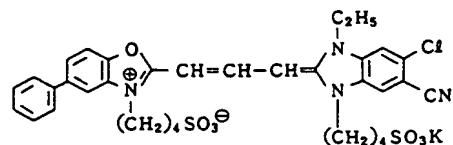
V



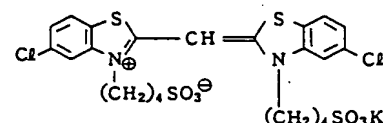
VI



VII



VIII



実施例 3

両面ポリエチレンラミネート紙上に下記の順で乳剤層および保護層を塗布した。

前記合成例で得たカプラー I、100g をジブチルフタレート 10cc および酢酸エチル 200cc に 60℃ で加熱溶解させ、この溶液をゼラチン 100g およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 10g を含む 50℃ の水溶液 1000cc に混合しホモジナイザーによって高速攪拌して微細なカプラー分散物を得た。

このカプラー分散物 1000g に銀を 57.8g 含有しブロム含量 50 モル% である。塩化銀乳剤 1450g を加え上記ラミネート紙上にカプラー塗布量が 8.0×10^{-4} モル/㎡ になるように塗布した。

この層の上に乾燥膜厚 2 μ のゼラチン保護層を塗布して試料 501 とした。

同様の方法により前記合成例で得たカプラー II、III、IV、VII を用いてカプラー塗布量 (モル/㎡) およびカプラーと銀の配合比率が試料 301

と同じになるようにして試料 302 ~ 306 を作成した。さらに比較として、前記比較合成例で得たカプラー (I)、(J)、(K)、(L) を用いて上記と同様にして試料 306 ~ 309 を作成した。

これらの試料に光学クサビを通して、露光を与えたのち下記の処理工程でカラー現像処理を行った。

現像液

ニトリロトリ酢酸・3Na塩	2.0g
ベンジルアルコール	15ml
ジエチレングリコール	10ml
Na ₂ SO ₃	2.0g
KBr	0.5g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	3.0g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-(メタンスルホンアミド)エチル)-p-フェニレンジアミン・硫酸塩	5.0g
Na ₃ CO ₃ (1水塩)	30g

水を加えて1ℓにする (pH10.1)

漂白定着液

チオ硫酸アンモニウム

(70wt%) 150ml

Na₂SO₃ 15g

NH₄(Fe(EDTA)) 55g

EDTA・2Na 4g

水を加えて1ℓにする (pH6.9)

処理工程

	温 度	時 間
現像液	33℃	3分30秒
漂白定着液	33℃	1分30秒
水 洗	28～35℃	3分
乾 燥		

これらの処理済試料のシアン濃度を測定した結果を第4表にまとめて示した。

第4表

試料	カブラー	単色カブラー	非染色単色体	カブラー含有率(%)	数平均分子重	シアン発色濃度(Dmax)	相対感度(1)	備考
301	I	(1)	BA	50.6	3500	3.32	0.09	本発明
302	II	(1)	BA	74.0	2200	3.05	0.06	"
303	III	(2)	BA	50.5	3700	3.20	0.10	"
304	IV	(2)	BA/MA	73.2	3900	2.85	0.07	"
305	V	(4)	MEA	73.1	3200	2.80	0.06	"
306	(I)	(1)	BA	51.9	4000	2.39	0.00	比較例
307	(J)	(1)	BA	50.8	3700	3.07	-0.05	"
308	(K)	(1)	BA	74.9	15600	1.37	-0.03	"
309	(L)	(1)	BA	75.7	3500	2.75	-0.08	"

*1) カブリ+0.5の濃度を与え、露光量と感度の相対値を求め、試料306を0.00としたときの相対値

第4表の結果から明らかなように本発明の、テロマーカブラーを含有する試料は著しい高発色性を示し、感度も高いことが明らかである。

実施例4

両面ポリエチレンラミネート紙上に下記の順で乳剤層および保護層を塗布した。

前記合成例で得たカブラーXXXI、100gをトリクレジルホスフェート10ccおよび酢酸エチル200ccに60℃で加熱溶解させ、この溶液をゼラチン100gおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム10gを含む50℃の水溶液1000ccに混合し、ホモジナイザーによって高速攪拌して微細なカブラー分散物を得た。

このカブラー分散物1000gに銀を95.5g含有し、ブロム含量70モル%である塩化銀乳剤2000gを加え、上記ラミネート紙上にカブラー塗布量が 3.5×10^{-4} モル/㎡になるように塗布した。この層の上に乾燥膜厚2μのゼラチン保護層を塗布して試料601とした。

同様の方法により前記合成例で得たカブラー

XXXI、XXXV、XXXVIを用いてカブラー塗布量(モル/㎡)およびカブラーと銀の混合比率が試料401と同じになるようにして試料402～404を作成した。さらに比較として前記比較合成例で得たカブラー(M)、(N)、(O)、(P)を用いて上記と同様にして試料405、408をそれぞれ作成した。

これらの試料に光学クサビを通して、露光を与えたのち実施例3と同様にカラー現像処理を行った。

これらの処理済試料のマゼンタ濃度を測定した結果を第5表にまとめて示した。

第5表の結果から明らかなように本発明の、テロマーカブラーを含有する試料は著しい高発色性を示す。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 飯田 敏三

第5表

試料	カブラー	塩基体 カブラー	非発色 塩基体	カブラー含有率 (wt%)	数平均 分子量	マゼンタ発色 濃度(Dmax)	相対感度 ¹⁾	備考
401	XXIX	(23)	BA	50.6	1600	2.93	0.08	本発明
402	XXI	(23)	BA	74.8	2100	2.38	0.06	"
403	XXV	(31)	BA	49.7	2700	2.71	0.04	"
404	XXVI	(32)	MEA	50.1	3400	2.43	0.04	"
405	(M)	(31)	BA	50.0	36000	0.83	-0.04	比較例
406	(N)	(31)	BA	50.8	3500	2.40	-0.10	"
407	(O)	(23)	BA	46.4	23000	1.75	0.00	"
408	(P)	(23)	BA	50.8	2500	2.55	-0.05	"

※1) カブリー+0.5の濃度を与えたる露光量の逆数の対数を表わし、
試料407を0.00としたときの相対値

手続補正書 (方式)

昭和61年8月20日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第119902号

2. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称 (520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 大西 寛

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区新橋3丁目7番3号

ミドリヤ第2ビル 7階

電話 東京(03)591-7387

氏名 (7643) 弁理士 飯田 敏三

5. 補正命令の日付

昭和61年7月2日

(発送日: 昭和61年7月29日)

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象 明細書全文

8. 補正の内容 明細書添付(内容に変更なし)

手続補正書 (自発)

昭和61年10月31日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第119902号

2. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称 (520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 大西 寛

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区新橋3丁目7番3号

ミドリヤ第2ビル 7階

電話 東京(03)591-7387

氏名 (7643) 弁理士 飯田 敏三

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 0
7. 補正の対象 明細書(昭和61年 8月20日提出特許明細書)の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

- (1) 明細書第4ページ第5～6行の「米国特許第1, 247, 668号」を「英国特許第1, 247, 668号」に補正します。

- (2) 同書第10ページ第6行の
- $$\begin{array}{c} \text{R}^5 \quad \text{R}^7 \\ | \quad | \\ -\text{N}-\text{R}^6-\text{N}- \end{array}$$
- を
- $$\begin{array}{c} \text{R}^5 \quad \text{R}^7 \\ | \quad | \\ -\text{N}-\text{R}^6-\text{N}- \end{array}$$
- に補正します。

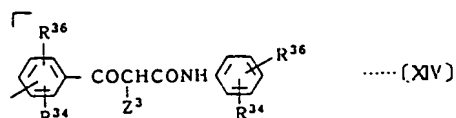
- (3) 同書第11ページ第4行の「 X^2 」を「 X^2 , X^3 」に補正します。

- (4) 同書同ページ第16行の「 X^2 」を「 X^2 , X^3 」に補正します。

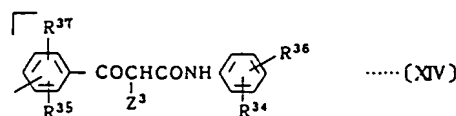
- (5) 同書同ページ第18行～第12ページ第13行の「アリール基…の例としては、」を削除します。

- (6) 同書第13ページ第10行の「挙げられる。」の次に「この置換基が2つ以上あるときは互いに同じでも異なってもよい。」を挿入します。

- (11) 同書同ページの一般式



を



に補正します。

- (12) 同書第41ページの一般式 [XIX], [XX] および [XXI] 中の「 R^{40} , R^{41} , R^{42} , R^{43} , R^{44} 」をそれぞれ「 R^{41} , R^{42} , R^{43} , R^{44} , R^{45} 」に補正します。

- (13) 同書第44ページ第8行の「スチレンメチ」を「スチレン、メチ」に補正します。

- (14) 同書同ページ第17行の「 $-(X^2 - X^2)_q$ 」を「 $-(X^2 - X^3)_q$ 」に補正します。

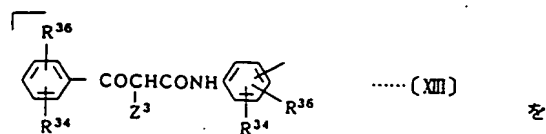
- (15) 同書第70ページ第8行の関係式(1)の「 $(H_i/Z_j H_j)$ 」を「 $(H_i/\Sigma_j H_j)$ 」に

- (7) 同書第22ページ第14行の「 X^1 」を「 X^4 」に補正します。

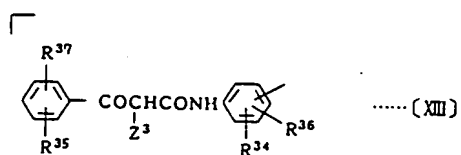
- (8) 同書第24ページ第5行の「 X^1 」を「 X^4 」に補正します。

- (9) 同書同ページ第14行の「連結する」の次に「。一般式[V]の場合、より好ましいのは R^{21} の置換位置に直接連結する場合である。」を挿入します。

- (10) 同書第38ページの一般式



を



に補正します。

補正します。

- (16) 同書第71ページ第20行の「エタノーメ」を「エタノール」に補正します。

- (17) 同書第80ページ下から第3行の「単量体カブラー」を削除します。

- (18) 同書同ページ下から第2行「(31)」および下から第1行の構造式を削除します。

- (19) 同書第81ページ第1行の「(23)」および第2行の構造式を削除します。

- (20) 同書第109ページ第12行の「II, IX」を「IX, XI, XII, XVII, XVIII」に補正します。

- (21) 同書同ページ第15行の「106」を「109」に補正します。

- (22) 同書同ページ第16行の「(A), (B)」を「(A), (C), (B), (D)」に補正します。

- (23) 同書同ページ第17行の「107, 108」を「110～113」に補正します。

- (24) 同書第115ページ第2表の試料108のカブラー単量体「XVI」を「XVII」に補正します。

(25) 同書第121ページ第19行の「Eと」を「Eを」に補正します。

(以上)

昭和62年8月18日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第119902号

2. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称 (520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 貢

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区新橋3丁目7番3号

ミドリヤ第2ビル 7階

電話 東京(03)591-7387

氏名 (7643) 弁理士 阪 田 敏

5. 補正命令の日付 自発

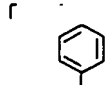


6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象 明細書(昭和61年 8月20日提出特許明細書)の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

(1) 明細書第15ページ一般式(IV)の式を



「 $H-X^4$ 」に補正します。

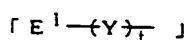
(2) 同書第35ページ第15行～17行の「4-チタンスルホンアミドフェノキシ基、 α -ナフトキシ基、4-シアノキシル基、」を削除します。

(3) 同書第40ページ下から第5行の「 W_1 」を「 W^1 」に補正します。

(4) 同書第42ページ第7行と第45ページ第10行の「A」を「B」に補正します。

(5) 同書第42ページ第9行の「 α -アルアクリル酸」を「 α -アルキルアクリル酸」に補正します。

(6) 同書第45ページ下から第3行の一般式(XXII)の式を次のように補正します。



(7) 同書第51ページ第2行の「pは」を「tは」に補正します。

(8) 同書第67ページ第11行の「発色部分」を「発色部分A」に補正します。

(9) 同書第102ページ第12行の「チオ硫酸塩」を「チオ硫酸塩」に補正します。

(10) 同書第125ページ第3表の注1)中、「露光量の対数」を「露光量の逆数の対数」に補正します。

(11) 同書第132ページ第17行の「501」を「301」に補正します。

(12) 同書第133ページ第1行の「～306」を「～305」に補正します。

(13) 同書第136ページ第19行の「601」を「401」に補正します。

(14) 同書第137ページ第6行の「405、408」を「405～408」に補正します。

(15) 同書第67ページ第9行の後に「^(改行して)本発明における「親油性」とは、蒸留水に対する溶解度が5重量%以下であることをいう。」を挿入します。

手続補正書 (自発)

昭和62年8月19日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第119902号

2. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称 (520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 大西 寛

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区新橋3丁目7番3号

ミドリヤ第2ビル 7階

電話 東京 (03) 591-7387

氏名 (7643) 弁理士 飯田 敏

5. 補正命令の日付 自発

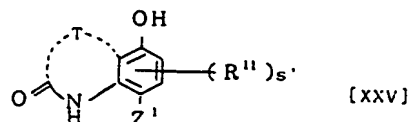
6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象 明細書 (昭和61年 8月20日提出特許明細書) の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

(1) 明細書第14ページ第9～10行の「フェノール型 (II)」を「フェノール型 (II)、(XXV)」に補正します。

(2) 同書第15ページの一般式 (IV) の下に「



」を加入します。

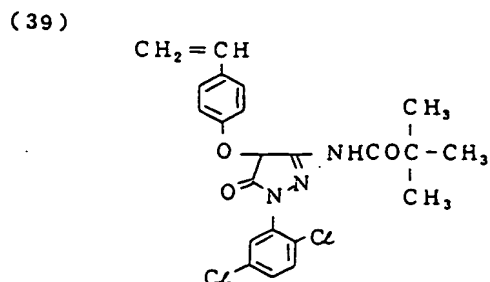
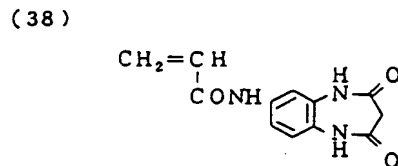
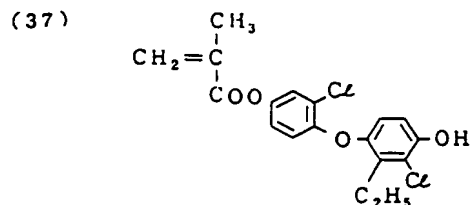
(3) 同書第17ページ第10行の「p」は0～3、」の次に「s」は0～2、」を加入します。

(4) 同書第21ページ第16行と第17行の間に下記の記載を加入します。

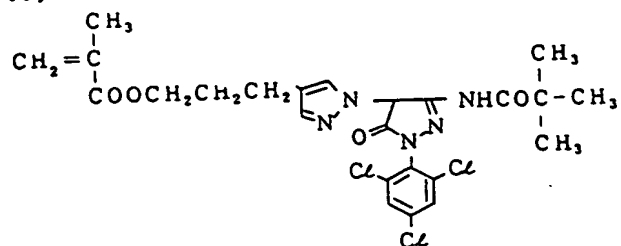
「Tは結合する炭素原子と共に5員6員または7員環を形成するのに必要な原子群を表わす。より具体

的には-O-, $\begin{array}{c} -N- \\ | \\ R'' \end{array}$, $\begin{array}{c} -C- \\ | \\ O \end{array}$, -S-, -N=, $\begin{array}{c} R'' \\ | \\ -C- \\ | \\ R'' \end{array}$ または $\begin{array}{c} R'' \\ | \\ -C- \\ | \\ R''' \end{array}$ の単独または組合せを表わす。R'', R''' はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルキルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基またはシアノ基を表わす。」

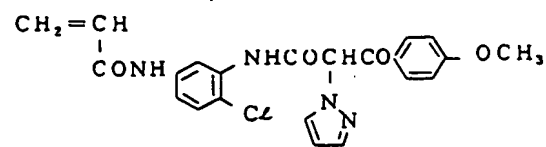
(5) 同書第60ページと61ページの間に下記の化合物 (37)～(47) を加入します。



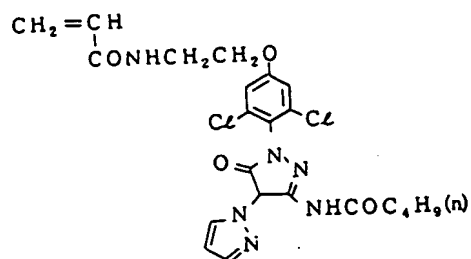
(40)



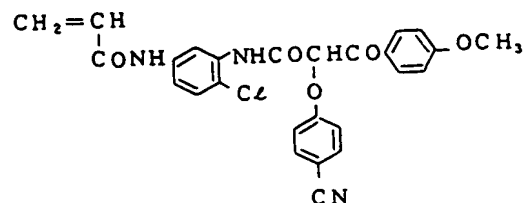
(43)



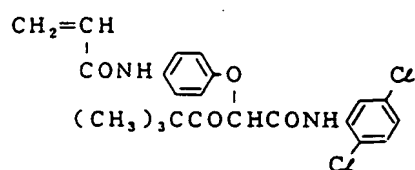
(41)



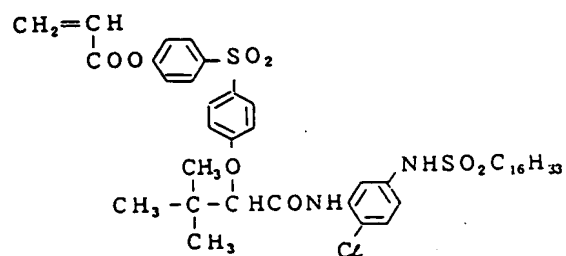
(44)



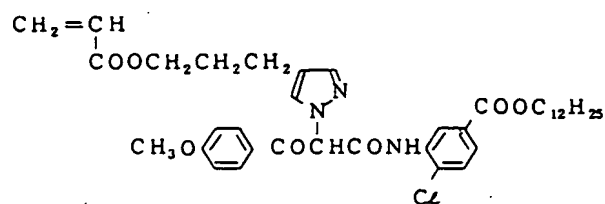
(42)



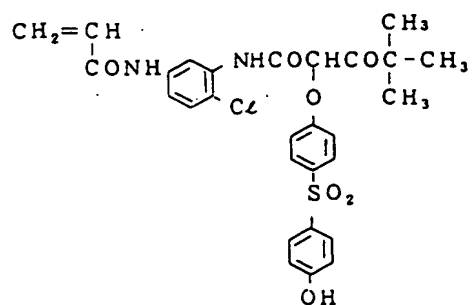
(45)



(46)



(47)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.